Matière molle – semaine 5

Transition isotrope à nématique

23 octobre 2016

Propriétés des phases

Phase isotrope Figure 1 à gauche
- Pas d'ordre positionnel
- Pas d'ordre orientationnel

Phase nématique Figure 1 à droite
- Pas d'ordre positionnel
- **Ordre orientationnel**

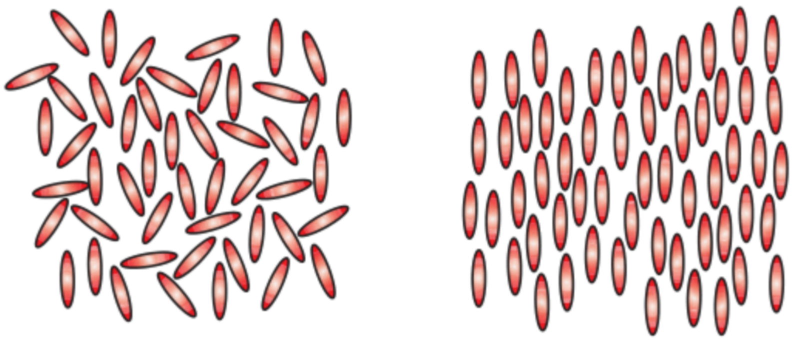

FIGURE 1 – À gauche : phase isotrope ; à droite : phase phase nématique

Pour passer de la phase isotrope à la phase nématique, la partie orientationnelle de l'entropie diminue puisque l'ordre augmente. L'énergie interne U diminue aussi puisque
- les interactions Van der Waals sont maximales lorsque les molécules sont alignées,
- les molécules en bâtonnets sont mieux compactées.

Pour les basses températures, la phase nématique est plus profitable.

Énergie libre

L'énergie libre est définie par, avec U l'énergie interne, T la température et s l'entropie

$$F = U - Ts \tag{1}$$

Lors de la transition isotrope $\rightarrow$ nématique, l'énergie libre $F = U - Ts$ diminue, la composante de l'énergie interne décroît donc plus vite que celle liée à l'entropie.

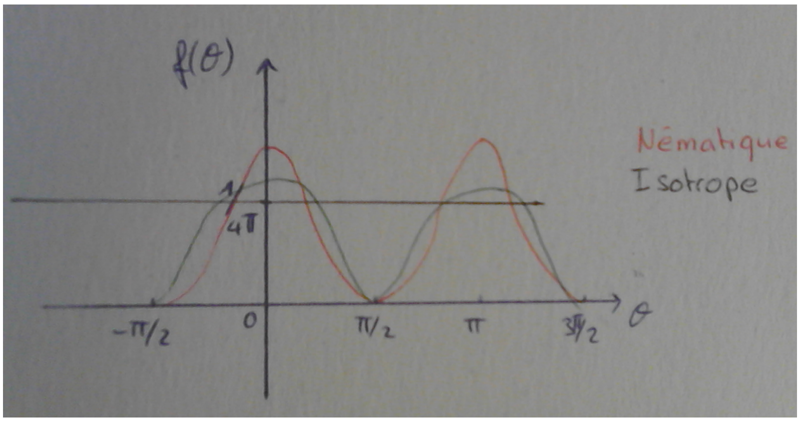

FIGURE 2 – Différentes fonctions de distribution orientationnelle. En rouge, une phase nématique, en vert une nématique moins forte et en noir une phase isotrope.

Si on considère la variation d'entropie pour une température, un volume et un nombre de moles constant, la différentielle de l'entropie s'écrit

$$ds_T = -\frac{1}{T}dF. \tag{2}$$

Quand l'entropie est maximisée à l'équilibre, F est minimisée.

Paramètre d'ordre

$$S = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle \tag{3}$$

avec θ l'angle de chaque molécule avec l'orientation privilégiée. Dans un cas isotrope, on a $S = 0$ et dans un cas nématique parfait $S = 1$. Pour f la fonction de distribution orientationnelle, le paramètre d'ordre vaut

$$S = \frac{1}{2}\int 3\cos^2\theta f(\theta)d\Omega. \tag{4}$$

Différentes fonctions de distribution sont visible sur la figure 2.

Transition de phase isotrope → nématique

L'entropie d'orientation est donnée par

$$s_o = -k_B\int f(\theta)\ln\theta d\Omega. \tag{5}$$

Les entropies des phases isotrope et nématique sont donnés par

$$s_{iso} = k_B\ln\Omega_I \qquad s_{nem} = k_B\ln\Omega_N \tag{6}$$

La différence vaut alors

$$\Delta s = s_N - s_I = k_B\ln\frac{\Omega_N}{\Omega_I} \tag{7}$$

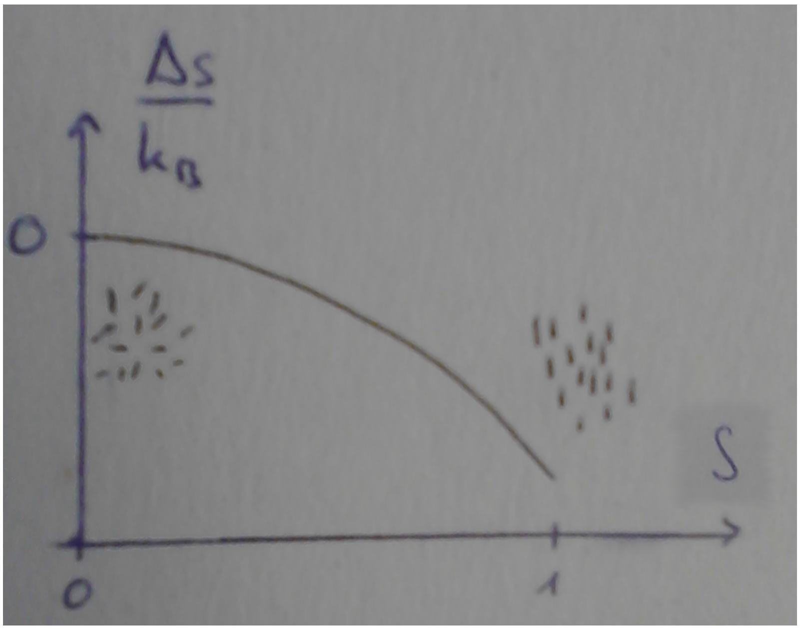

FIGURE 3 – Variation de l'entropie du changement de phase en fonction du paramètre d'ordre. On remarque que plus l'état est nématique (S s'approche de 1), plus l'entropie diminue, ce qui est attendu puisqu'il y a plus d'ordre.

En intégrant sur le volume et comme dans le cas isotrope, la fonction de distribution $f = \frac{1}{4\pi}$,

$$\Delta s = s_N - s_I = -k_B \int \ln\left[4\pi f(\theta)\right] d\Omega. \tag{8}$$

Plus de précisions dans un cours de physique statistique à venir...

Pour l'énergie interne, on suppose (par l'expérience ; théorie de Maier-Saupe)

$$U \sim -\frac{uS^2}{2} \tag{9}$$

avec u qui exprime le couplage entre les molécules et S le paramètre d'ordre. En exprimant la différence d'énergie libre à l'aide de (7) et (9), on a

$$\Delta F = -\frac{uS^2}{2} + k_B T \int f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] d\Omega \tag{10}$$

où le premier terme est celui lié à l'énergie interne et le second à l'entropie. On cherche à minimiser ΔF pour trouver l'état le plus favorable.

— On fixe S et on maximise l'entropie
— On trouve $f(\theta)$ qui maximise l'entropie
— On utilise $f(\theta)$ pour déterminer le paramètre d'ordre qui minimise ΔF.

La solution est donnée par

$$f(\theta) = \exp(3\lambda \cos^2 \theta) \tag{11}$$

avec λ un multiplicateur de Lagrange qui fixe la valeur de S.

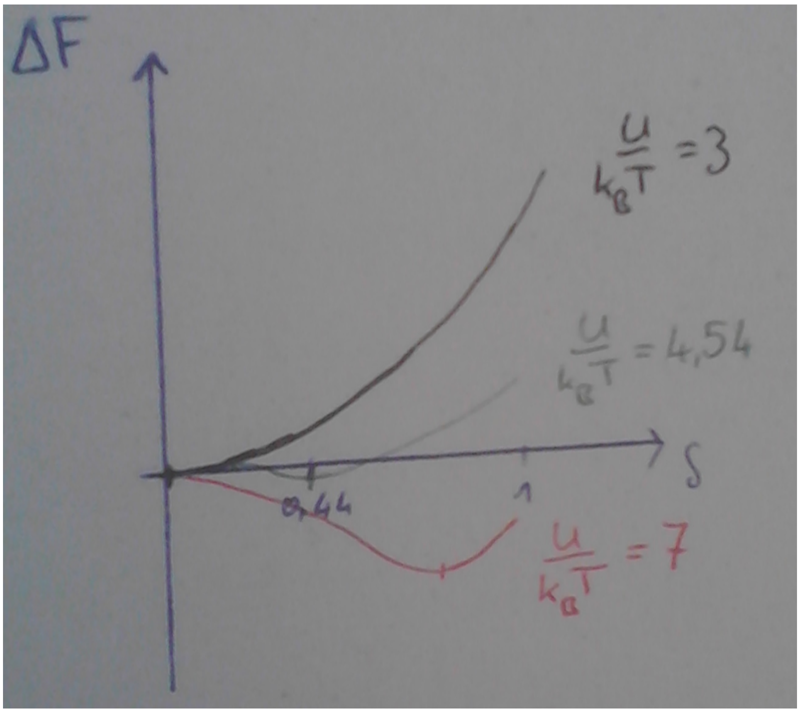

FIGURE 4 – Différence d'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre. Sur la courbe noire avec $\frac{u}{k_BT} = 3$, il y a un unique minimum en $S = 0$. On est donc dans un état isotrope. Sur la courbe verte $\frac{u}{k_BT} = 4.54$, il y a deux minima (à $S = 0$ et 0.44), l'état est instable entre les deux phases et finalement la courbe rouge ($\frac{u}{k_BT} = 7$), on a un minimum en $S > 0.44$ le système est alors dans sa phase nématique.

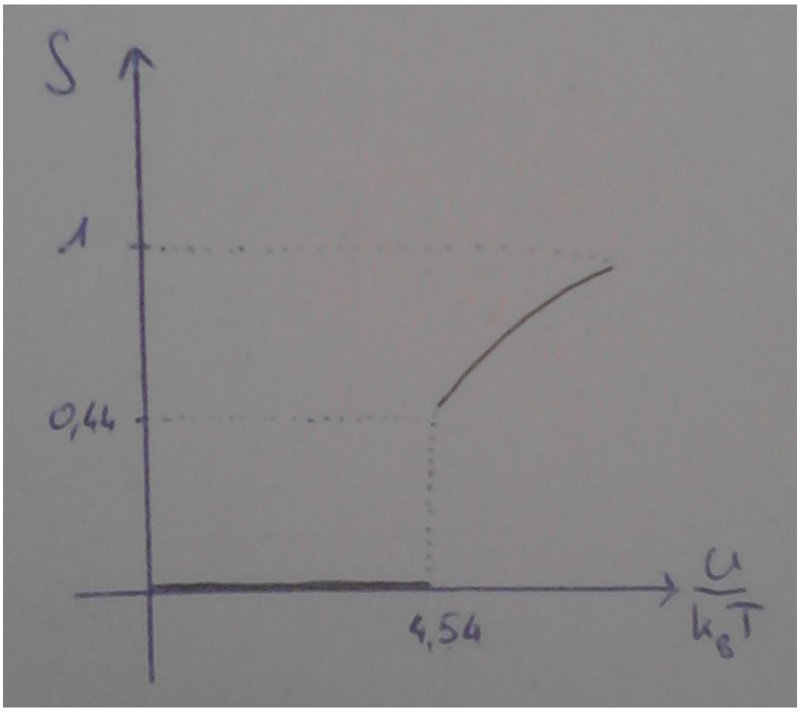

FIGURE 5 – La discontinuité dans la courbe montre que la transition est du premier ordre. En $\frac{u}{k_BT} = 4.54$, il y a deux minima, le système est instable.