

LP15 – TRANSITIONS DE PHASE

8 février 2017

Théo Sépulcre & Louis Villa

La phase métastable ? Elle bolosse la transition, la phase métastable ! Elle prend son temps ! Depuis qu'elle a passé le point critique, elle temporise, la phase métastable !

J.SAUTEL

Niveau : L3

Commentaires du jury

2015 : Il est dommage de réduire cette leçon aux seuls changements d'états solide-liquide-vapeur. La discussion de la transition liquide-vapeur peut être l'occasion de discuter du point critique et de faire des analogies avec la transition ferromagnétique-paramagnétique. La notion d'universalité est rarement connue ou comprise.

Jusqu'en 2014, le titre était : *Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases*

Prérequis

- Thermodynamique (potentiels + fonctions d'état)
- Physique statistique (ensembles, fonction de partitions)

Bibliographie

- ⚡ *Le cours de Magro, Magro*, (Magro University press) → Déjà un classique!
- ⚡ *thermodynamique, DGLR* → On y trouve bien sur la transition liquide gaz. Certains compléments sont importants, notamment celui sur ... les transitions de phases. Un autre parle de métastabilité.
- ⚡ *Physique statistique, DGLR* → la transition ferro para y est en détail. (Mais rien sur les transitions de phases en général).
- ⚡ *Lectures on phase transitions and the renormalization group, N.Goldenfeld* → Du sérieux, mais plutôt pour préparer les questions. On y trouve des sujets peu abordés ailleurs, paramètres d'ordres, rôle des symétries, fonctions de corrélations, modèle de Landau ...

Table des matières

1 Pourquoi les transitions de phase ?	2
1.1 Motivations	2
1.2 Systèmes étudiés, définitions.	2
1.3 compétition énergie-entropie.	2
2 Etude d'une transition d'ordre 1 (Liq/vap)	3
2.1 Importance des interactions : VdW V GP	3
2.2 Un problème de concavité. Construction de Maxwell	3
2.3 Caractéristiques de la transition	4
3 Transition d'ordre 2 (ferro/para)	4
3.1 Modèle d'Ising	4
3.2 Le champ moyen	5
3.3 caractéristiques, analogie avec liq/vap. (Feat. l'universalité)	5

Introduction

note

Le sujet de cette leçon est récemment devenu très vaste. Il est probablement possible de faire énormément de choses différentes, depuis le détail de la transition liquide gaz qui peut à elle seule occuper toute la leçon jusqu'au sujets les plus pointus, notamment la théorie de Landau, et les fonctions de corrélation, en passant par les problèmes de métastabilité. Les exemples de transitions sont aussi très nombreux : transition vitreuse, Bose einstein, supra, Ordre-désordre dans les cristaux ... Nous avons essayé de partir de choses simples et de donner un aperçu des sujets plus difficiles, en donnant une vision d'ensemble du phénomène, mais les possibilités sont ici innombrables.

1 Pourquoi les transitions de phase ?

1.1 Motivations

Supposons un cylindre enfermant n moles de corps pur. On se place à température constante (parois diathermes), et l'on contrôle la pression avec un piston que l'on enfonce quasi-statiquement dans le cylindre.

Observations :

- Lorsque le gaz atteint une pression P_s , le fluide devient hétérogène : des gouttes de liquide apparaissent. Il y a coexistence de 2 phases¹, une liquide, une vapeur. Tant que la transformation à lieu, la pression reste constante dans le cylindre. Lorsque le fluide est redevenu homogène, la pression recommence à croître.
- On recommence à P fixé et T décroissant. Mêmes observations.
- Au dessus d'une certaine température et pression, (T_c, P_c) , on n'observe plus de discontinuité.

On se demande alors :

- Pourquoi y a t il un point singulier dans le comportement du fluide ?
- Que différencie les deux phases ? (Question parfois facile (transition ferro para) mais plus délicate pour le fluide).

1.2 Systèmes étudiés, définitions.

On étudie des systèmes thermodynamiques constitués de corps purs à l'équilibre. **Définitions :**

- **Phase** : C'est la partie homogène d'un système. Par extension, c'est l'ensemble du domaine d'existence d'une phase donnée dans l'espace des paramètres thermo $(P, T, V, et.c.)$. dans une même phase, les fonctions d'états sont analytiques en toutes leurs variables.
- **transition de phase** : passage d'une phase à l'autre. Elle se caractérise par une discontinuité et/ou une divergence dans les fonctions thermodynamiques du système. et leurs dérivées. Par exemple : G est continue à la transition liquide vapeur (égalité des potentiels chimiques) donc $F = G - pV$ ne l'est pas. (discontinuité de V).
- **Diagramme des phases** : ensemble des frontières entre différentes phases dans un diagramme (T, P) .

1.3 compétition énergie-entropie.

L'apparition de différentes phases peut être interprétée par un modèle simple de physique statistique. On considère un ensemble de N spins sur un réseau 2D de taille $L \times L$. On compare alors deux situations :

- Tous les spins sont alignés (minimise l'énergie)
- Une frontière sépare un domaine de spins up et down.

Alors, on estime que l'écart en énergie est $\Delta E \sim JL$, J une constante de couplage, $\Delta S \sim k \ln N$, et donc, $\Delta F \sim J\sqrt{N} - kT \ln N$. On perd un peu en énergie, mais on gagne en entropie : le système peut préférer se diphaser pour minimiser F .

1. le terme est précisément défini plus loin

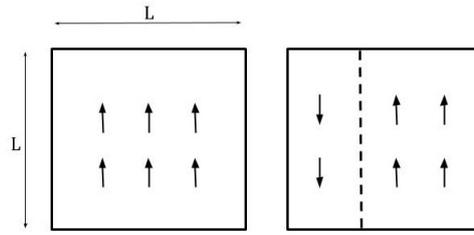


FIGURE 1 – Les deux domaines

2 Etude d'une transition d'ordre 1 (Liq/vap)

2.1 Importance des interactions : VdW V GP

Pour un gaz parfait, $PV = Nk_B T$. tout est continu, on ne risque pas de voir de transition ... Si on rajoute un covolume, pareil.

Il faut rajouter un terme d'interaction pour voir apparaître quelque chose : ON prend l'équation d'état de Van der Waals, $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = k_B T$. On l'écrit selon son expansion du viriel :

$$P = k_B T \left(\rho + \rho^2 \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) + \dots \right)$$

Ce second terme peut changer de signe. On fixe T et on trace ρ en fonction de V^2 :

- si T est grand, $P \sim \frac{k_B T}{v-b}$ monotone.
- si T est petit, on peut avoir un intervalle avec $P = f(v)$ croissant.
- Entre les deux, on trouve la température critique, signalé par un point d'inflexion : $\frac{dP}{dv} = \frac{d^2P}{dv^2} = 0$

On se concentre maintenant sur $T < T_c$. Si l'on fixe (T, P) , il y a trois densités possibles. De plus, pour la portion de courbe vérifiant $\frac{dP}{dv} > 0$, le système n'est plus à l'équilibre thermodynamique, puisque comprimer le piston fait décroître la pression, donc amplifie la compression. Le gaz est instable, il faut donc trouver de nouveaux états d'équilibres. En attendant, on définit le liquide à gauche (phase peu compressible) et le gaz à droite (très compressible).

remarque

On pourrait être suspicieux pour la partie liquide de la courbe, puisque nous avons fait un développement à basse densité. Néanmoins, les résultats restent cohérent avec l'expérience, donc pas d'inquiétude.

2.2 Un problème de concavité. Construction de Maxwell

ON veut maintenant trouver les états d'équilibre intermédiaires (un raisonnement sur la variance nous assure leur existence). On suppose la coexistence des deux phases sur cet intervalle.³ A l'équilibre, les potentiels chimiques du liquide et du gaz doivent être égaux (sans quoi ils s'échangeraient des particules dans un sens ou l'autre). En n'importe quel point de l'isotherme,

$$\mu(T, P) = \mu_{liq} + \int_{P_{liq}}^P dp \frac{\partial \mu}{\partial P} = \mu_{liq} + \int_{P_{liq}}^P dp \frac{V(p, T)}{N} \Rightarrow \int_{P_{liq}}^P v_{ap_{P_{liq}}} dp \frac{V(p, T)}{N} = 0$$

2. je vous laisse recopier le tableau pour le schéma :)

3. Toutes les transitions ne s'accompagnent pas de coexistence des phases, voir l'exemple du ferro/para.

Graphiquement, on doit donc tracer une droite qui égalise les aires :

Ce qui nous donne la pression de la transition. ON déduit également que la densité peut bien prendre n'importe quelle valeur intermédiaire. Par contre, on remarque qu'on a supprimé plus d'états que prévu (ceux entre la courbe de rosée/ébullition et la "spinodale", la courbe reliant les extremums des isothermes de Van Der Waals). Ces états sont à l'origine de la **métastabilité** : ce sont des états d'équilibres du système d'énergies libres supérieures aux états de coexistence à (T, P) identiques. Le choix entre un état stable ou métastable est gouverné par la cinétique. Dans le

plan (T, P) , à présent, on cherche à tracer la frontière entre les 2 états. $G_{\text{liq}} = G_{\text{gaz}}$ donc G est continu. On se place à la transition, et on fait une variation infinitésimale le long de la courbe de changement d'état :

$$dG_{\text{liq}} = -S_l dT + v_l dp \quad (1)$$

$$dG_{\text{gaz}} = -S_g dT + v_g dp \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L}{T(V_g - V_l)} \quad (3)$$

avec L la chaleur latente, *i.e.* la quantité de chaleur que le corps doit recevoir pour passer de l'état liquide à vapeur à (T, P) constants. C'est la **formule de Clapeyron**, qui relie les discontinuités de volume et d'entropie pour une transition de phase du premier ordre.

2.3 Caractéristiques de la transition

- G, μ sont continues à la transition. V, S , c'est à dire les dérivées premières de G , sont discontinues. D'après la **classification d'Ehrenfest**, la transition est donc d'ordre 1 (l'ordre de la transition est le numéro de la dérivée la plus basse discontinue). Pour toutes les transitions d'ordre 1, on retrouvera des relations de Clapeyron reliant les discontinuités, et qui permettent d'obtenir analytiquement la frontière des domaines.
- Présence d'un point critique (ce n'est pas systématique).
- Existence d'une chaleur latente (souvent exploitée dans des machines thermiques).

Au point critique, la transition devient d'ordre 2 (continuité de S et V)

3 Transition d'ordre 2 (ferro/para)

3.1 Modèle d'Ising

A titre de comparaison, nous allons étudier une autre transition d'ordre 2 : le modèle d'Ising. C'est un modèle particulièrement important de la physique statistique, à priori simple, mais encore largement non résolu. N sites sur un réseau à d - dimensions est occupé par des spins pouvant occuper deux états (on note $s_i = \pm 1$). Ils sont placés dans un champ magnétique avec lequel ils interagissent. Ils ont également une interaction entre plus proches voisins. cherche à modéliser ainsi un cristal magnétique (l'origine physique des interactions est d'ailleurs complexe, et est liée à une interaction d'échange). On suppose une interaction attractive. En résumé,

$$H = -B \sum_i s_i - J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j$$

On se place dans l'ensemble canonique, et on cherche à connaître la fonction de partition $Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}$ μ désignant la liste des micro-états. L'interaction tend à organiser les spins, tandis que la température tend à désorganiser, comme pour le fluide de Van der Waals. Enfin, la variable d'intérêt est l'aimantation moyenne :

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

avec $\langle \rangle$ la moyenne d'ensemble. Il n'y a plus qu'à calculer !

3.2 Le champ moyen

Le calcul se mène à 1D, mais requiert des outils que l'on ne peut déceimment pas introduire ici. A 2D, (et $B = 0$), la solution analytique est réputée extraordinairement difficile à obtenir⁴. Les maths étant difficiles, on utilise une hypothèse simplificatrice, **le champ moyen**. On cherche à négliger les fluctuations des spins dans le terme d'interaction, que l'on résume en définitive par un champ moyen créé par les spins voisins.

$$s_i s_j = (s_i + \langle s_i \rangle - \langle s_i \rangle)(s_j + \langle s_j \rangle - \langle s_j \rangle) \quad (4)$$

$$= (s_i - m)(s_j - m) + m(s_i - m) + m(s_j - m) + m^2 \quad (5)$$

$$\simeq m(s_i - m) + m(s_j - m) + m^2 \quad (6)$$

$$\Rightarrow E = -J \sum_{\langle ij \rangle} (m(s_i + s_j) + m^2) - B \sum_i s_i \quad (7)$$

$$= \frac{1}{2} J N z m^2 - (J z m + B) \sum_i s_i \quad (8)$$

avec z le nombre de plus proches voisins, et le facteur $\frac{1}{2}$ issu d'une somme sur les paires de voisins. On voit apparaître un champ efficace $B_{\text{eff}} = B + J z m$. Chaque spin est alors devenu indépendant des autres. Les sites étant discernables, on factorise la fonction de partition :

$$Z = e^{-\frac{1}{2} \beta J N z m^2} (e^{\beta B_{\text{eff}}} + e^{-\beta B_{\text{eff}}})^N \quad (9)$$

$$= e^{-\frac{1}{2} \beta J N z m^2} 2^N (\cosh \beta B_{\text{eff}})^N \quad (10)$$

$$\Rightarrow m = \tanh(\beta B_{\text{eff}}) \quad (11)$$

Evidement, B_{eff} dépend de m . Nous sommes face à une équation d'auto-cohérence. Pour résoudre en m , le plus simple est l'analyse graphique.

- si $B=0$
 - si $Jz\beta < 1$, une seule solution : $m = 0$. C'est une phase paramagnétique.
 - si $Jz\beta > 1$, trois solutions ! $m = \pm m_0$ et $m = 0$, à nouveau instable (comme pour VdW). C'est la phase ferro, avec une magnétisation non nulle en l'absence de champ.
- Pour $B \neq 0$, pareil avec ne droite décalée. La même transition reste présente.

Enfin, on a une transition pour $T = T_c = \frac{Jz}{k_B}$.

3.3 caractéristiques, analogie avec liq/vap. (Feat. l'universalité)

La transition est d'ordre 2 (continuité de m). On peut alors comparer certaines grandeurs, caractéristiques de la transition, comme les exposants critiques. Ce sont les lois d'échelle qui gouvernent l'approche de la transition.

- – si $B = 0$, on fait un développement de l'aimantation : $m_0 \pm (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$
- Si on se place à $T = T_c$ pour regarder la dépendance en B , $m \sim B^{\frac{1}{3}}$
- Enfin, la susceptibilité suit la loi : $\sim (T - T_c)^{-1}$.
- – on fait les mêmes calculs pour le fluide de VdW, et pour les grandeurs correspondantes, on a pour l'écart en volume molaire : $v_g - v_l \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$
- Au point critique, si on fait varier P , on a $v_g - v_l \sim (P_c - P)^{\frac{1}{3}}$

⁴ comme à chaque fois, il faut signaler que c'est Onsager qui obtint le résultat quémanté, dans une série de papiers publiés entre 1944 et 1949

- Enfin, la compressibilité se comporte comme $\kappa \sim (T - T_c)^{-1}$

Ceci n'est pas une coïncidence : les mesures expérimentales donnent des valeurs très différentes de celles données par les modèles de champs moyens, qui montrent là leur limites⁵, mais conservent leur égalité entre des situations à priori très éloignées : des cristaux magnétiques et des condensations de vapeurs. C'est ce phénomène que l'on nomme l'universalité : il existe des classes d'universalité, très larges, de systèmes à priori très différents, mais qui partagent le même jeu d'exposants critiques à l'approche de leur transition (pourvu que celle-ci soit "du second ordre" selon Erhenfest, ou plutôt "continues", comme il est plus juste de dire). Les données qui gouvernent l'appartenance à telle ou telle classe d'universalité sont les symétries du Hamiltonien, la portée des interactions mises en jeu, et la dimensionalité.

Conclusion

Les transitions de phases présentent de nombreuses caractéristiques, que nous n'avons pas toutes abordées. Il manque notamment la notion de symétries, notamment leur brisures au cours de la transition. Ceci apparaît plus nettement avec d'autres approches, comme celle de Landau, qui utilise un principe variationnel pour inclure les fluctuations dans la description de la transition. Ces méthodes avancées sont l'objet de recherches actuelles, comme le montre le prix Nobel 2016, qui concerne les transitions de phases topologiques.

Groupes de Renormalisation. Interprétation par les graphes de Feynman.

5. Leur principal défaut est de mettre sous le tapis des fluctuations qui deviennent en fait géantes à l'approche du point critique.