

# LP 15 – Transitions de phase

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

## Niveau : L3

## Bibliographie

↗ ,

→

## Prérequis

- Fonctions d'état
- Gaz parfait
- Équation d'état de Van der Waals
- Électromagnétisme

## Expériences

- ☞ Transition liquide gaz du SF<sub>6</sub>
- ☞ Bouillant de Franklin
- ☞ Transition ferro-para du clou

## Table des matières

<b>1 Motivation expérimentale</b>	<b>2</b>
1.1 Transition liquide-gaz du SF <sub>6</sub> . . . . .	2
1.2 Systèmes étudiés, définitions . . . . .	2
1.3 Compétition énergie-entropie . . . . .	3
<b>2 Transition liquide gaz</b>	<b>3</b>
2.1 Importance des interactions : Gaz parfait vs VdW . . . . .	3
2.2 Double tangente, construction de Maxwell . . . . .	4
2.3 Chaleur latente et caractéristiques de la transition . . . . .	5
<b>3 Transition ferromagnétique-paramagnétique</b>	<b>5</b>
3.1 Approximation de champ moyen : le champ moléculaire de Weiss (1906) . . . . .	6
3.2 Théorie de Landau des transitions de phase . . . . .	8
3.3 Exposants critiques . . . . .	8
<b>4 Questions et commentaires</b>	<b>9</b>
4.1 Questions . . . . .	9
4.2 Commentaires . . . . .	9

## Introduction

On fait l'expérience des transitions de phase au quotidien. Quand on fait bouillir de l'eau pour faire des pâtes ou du thé, quand on gèle de l'eau pour faire des glaçons, les frigos liquéfient et évapore le gaz caloporteurs. Dans cette leçon on va donc s'atteler à décrire certaines transitions de phase des corps purs.

## 1 Motivation expérimentale

### 1.1 Transition liquide-gaz du SF<sub>6</sub>

#### ☞ Transition du SF<sub>6</sub>

On se place à température fixée et on augmente la pression. À partir d'une pression critique on voit l'apparition du liquide. Tant que la transformation a lieu, la pression reste fixe.

En se plaçant à une température plus importante ( $T > T_c = 48\text{ °C}$ ) on n'aurait pas observé de dioptré, ni de palier de pression. L'état final aurait pourtant été le même. On peut alors se demander :

- Pourquoi y a-t-il un point ( $P_c, T_c$ ) singulier dans le comportement du fluide ?
- Quelle différence y a-t-il entre les deux phases ?
- Comment décrire une transition de phase ?

### 1.2 Systèmes étudiés, définitions

**Transition de phase :** c'est l'évolution d'un système thermodynamique au cours de laquelle au moins une grandeur physico-chimique du système présente une singularité.

Pour étudier les transitions de phase on peut utiliser les diagrammes ( $P, T$ ).

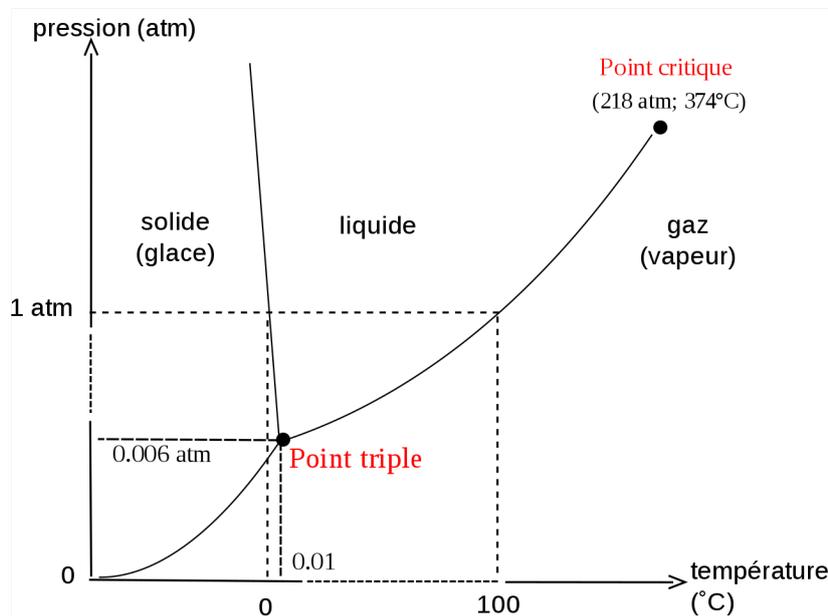


Fig. 1 : Diagramme de phase de l'eau

Ce diagramme que l'on connaît bien est utile pour l'étude des transitions de phase. On peut notamment expliquer une expérience contre intuitive.

#### ☞ Expérience du bouillant de Franklin

On vient de voir qu'il est possible de faire bouillir de l'eau en la refroidissant ! En réalité c'est plutôt en diminuant la pression du système ce que l'on voit bien dans le diagramme  $(P, T)$ .

### 1.3 Compétition énergie-entropie

On peut faire une dernière expérience de transition de phase.

#### ☛ Transition ferro-para du clou

On observe ici une température critique de transition de phase. La transition se fait entre une phase ordonnée (la phase ferromagnétique) et désordonnée (paramagnétique). On peut comprendre qualitativement une telle transition en regardant juste l'expression de l'énergie libre  $F = U - TS$ . Une phase ordonnée a une énergie d'interaction plus faible (interactions stabilisantes) mais également une entropie plus faible (moins de désordre). On voit ainsi qu'il y a une compétition entre les deux termes et l'existence possible d'une température critique au delà de laquelle la phase désordonnée sera favorisée.

↓ *Après toutes ces considérations qualitatives, on va commencer les calculs pour décrire plus formellement les transitions de phase.*

## 2 Transition liquide gaz

### 2.1 Importance des interactions : Gaz parfait vs VdW

Pour un gaz parfait, on a  $PV = Nk_B T$ . On voit que l'expression de  $P(T)$  ne fait apparaître aucune discontinuité. On peut le visualiser en traçant les isothermes du gaz parfait pour différentes températures.

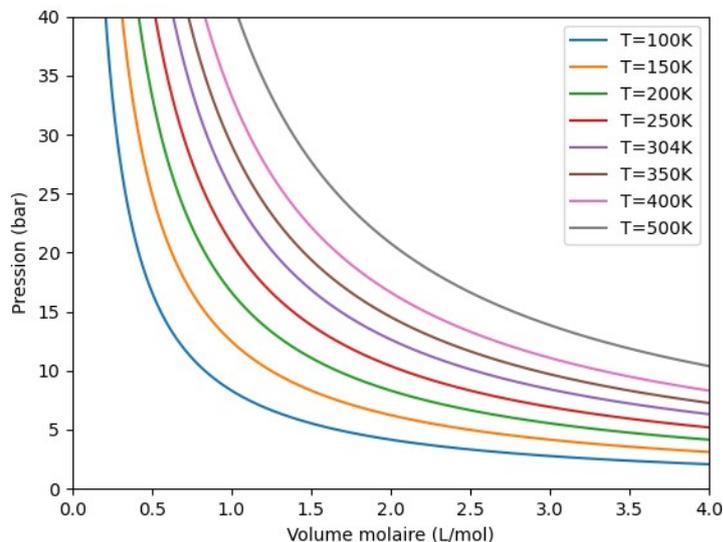


Fig. 2 : Isothermes du gaz parfait

$P(V)$  est une fonction monotone et décroissante quelque soit la température. Le modèle du gaz parfait ne prédit aucune transition de phase. Pour cela il faut prendre en compte des interactions entre les molécules du gaz : on prend l'équation d'état de Van der Waals  $\left(v = \frac{V}{N}\right)$  :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T \quad (2.1)$$

Les modifications venant du volume exclu et d'une interaction attractive à longue distance. On peut tracer les isothermes de Van der Waals.

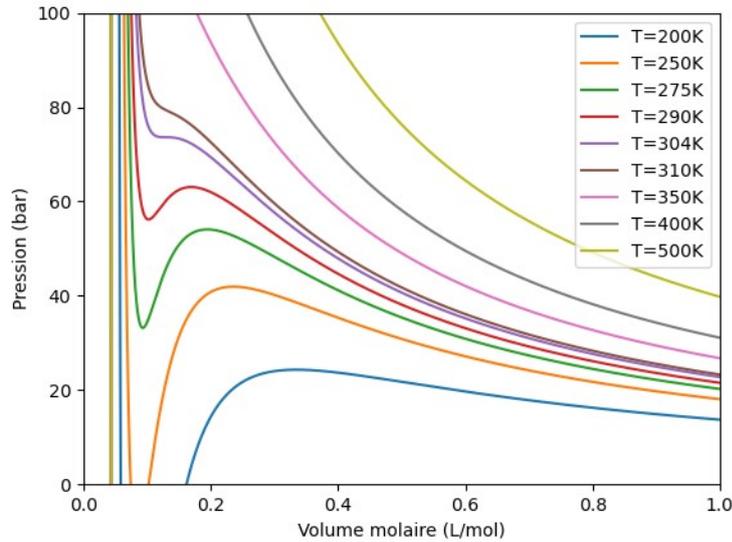


Fig. 3 : Isothermes de Van der Waals

On obtient cette fois plusieurs cas ainsi que l'existence d'une température  $T_c$  telle que :

- Si  $T > T_c$ ,  $P(V)$  est une fonction monotone décroissante : pas de transition de phase
- Si  $T < T_c$ , on a un intervalle où  $P(V)$  est croissante : le fluide est instable ! Si on applique une pression extérieure plus grande que la pression du fluide, son volume va diminuer, ainsi sa pression va diminuer et ainsi de suite. On a transition de phase.
- $T = T_c$  est signalée par le point d'inflexion pour lequel  $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$  et  $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$ .

On va maintenant se concentrer sur le cas  $T < T_c$  et chercher le nouvel état d'équilibre correspondant au fluide instable.

## 2.2 Double tangente, construction de Maxwell

On veut maintenant trouver tous les états d'équilibre intermédiaires. On va se concentrer sur une isotherme de Van der Waals

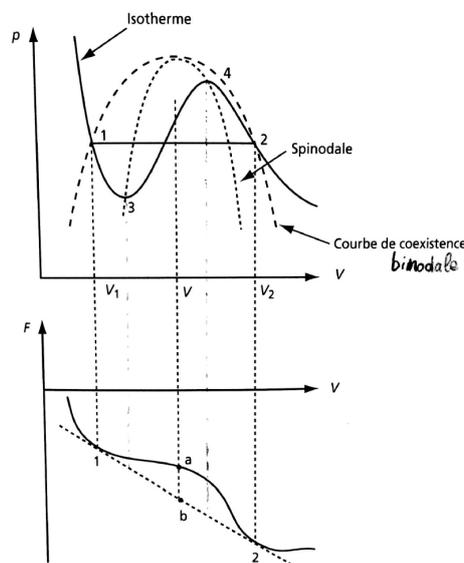


Fig. 4 : Construction de la double tangente sur une isotherme de Van der Waals

Sur ce graphe on observe la zone d'instabilité que l'on a décrite précédemment entre les points 3 et 4. En traçant  $F(V)$  on observe pour cette isotherme on voit qu'il existe une zone où  $F$  est concave et donc le système instable. Le système se scinde en deux sous systèmes pour minimiser  $F$ . On appellera le liquide la phase à gauche de l'isotherme (peu compressible) et le gaz la phase à droite (compressible). La ligne entre les deux points 1 et 2 de  $F$  est une tangente commune : pour toute valeur de  $V$  comprise entre  $V_1$  et  $V_2$ , le système peut prendre n'importe quelle valeur de  $F$  sur cette droite, cette énergie étant bien inférieure à celle du système monophasé instable.  $V_1$  et  $V_2$  sont les volumes pris par les deux sous-systèmes.

Les points 1 et 2 sont sur la courbe *binodale* : courbe de coexistence des phases liquide et gaz. Les portions de l'isotherme entre les points (1 et 3) et (2 et 4) correspondent à des états *métastables*. Les points 3 et 4 sont sur la courbe *spinodale*, représentant les limites de la métastabilité.

Aux points 1 et 2 on a  $\frac{\partial F}{\partial V_1} = \frac{\partial F}{\partial V_2}$  autrement dit on a  $P_1 = P_2$ , il y a équilibre mécanique entre les deux sous systèmes. On explique ici le palier en pression observé lors de la première expérience.

Sur le segment reliant 1 et 2, températures et pression sont imposées, on va donc s'intéresser à  $G(T, P, N) = F(T, V, N) + PV$ . On peut écrire  $F_2 = F_1 + \frac{\partial F}{\partial V}$  ainsi  $F_1 + P_1 V_1 = F_2 + P_2 V_2$  d'où  $G_1 = G_2$ .

On a vu  $P_1 = P_2$ ,  $G_1 = G_2$ , mais comment déterminer la valeur de  $P$ ? Sur une isotherme on a  $dG = -SdT + vdP = VdP$ , on a vu que sur le parcours on voulait  $\Delta G = 0 = \int_1^2 VdP = -\int_1^2 PdV + P(V_2 - V_1)$ . Ainsi :

$$P(V_2 - V_1) = \int_1^2 PdV \quad (2.2)$$

Cette égalité se traduit par l'égalité des aires entre l'isobare et l'isotherme et s'appelle *construction de Maxwell* ou *règle du palier de Maxwell* et permet de trouver la valeur de  $P$ .

## 2.3 Chaleur latente et caractéristiques de la transition

On se place sur la courbe de transition et on fait une variation infinitésimale le long de cette courbe :

$$dG_{\text{liq}} = -S_l dT + V_l dP \quad (2.3)$$

$$dG_{\text{gaz}} = -S_g dT + V_g dP \quad (2.4)$$

Ainsi :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L_{\text{vap}}}{T(V_g - V_l)} \quad (2.5)$$

C'est la *relation de Clapeyron* qui est vraie sur la courbe de transition de phase,  $L_{\text{vap}}$  correspondant à l'énergie que le corps doit recevoir pour changer d'état à  $T, P$  constants. Cette formule relie les discontinuités de volume et d'entropie et se généralise pour toutes les transitions de phase du premier ordre selon la classification *d'Ehrenfest* (premier ordre car discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique  $G$ ).

### Bilan sur la transition liquide-gaz :

- $G$  est continue à la transition.  $V$  et  $S$ , dérivées premières de  $G$  sont discontinues, la transition est du premier ordre selon Ehrenfest.
- Présence d'un point critique
- Existence d'une chaleur latente, qui est notamment utilisé dans les machines thermiques telles que les réfrigérateurs.



Étudions un autre système pour lequel la transition n'est pas d'ordre 1 : la transition ferro-para

## 3 Transition ferromagnétique-paramagnétique

La transition ferro-para apparaît quand on chauffe un matériau ferromagnétique au-delà d'une certaine température, dite température de Curie car c'est le premier à avoir étudié ce phénomène lors de sa thèse de 1895. L'interprétation microscopique n'arrive qu'en 1905 par Langevin et Weiss en 1906 tient compte des interactions magnétiques dans les milieux ferromagnétiques. Chaque moment microscopique porté par les atomes est soumis à l'action du champ créé par les autres moments environnant.

### 3.1 Approximation de champ moyen : le champ moléculaire de Weiss (1906)

Comme on l'a vu avec l'expérience du clou aimanté, au-delà d'une température critique  $T_c$  dite *température de Curie* le matériau ferromagnétique devient paramagnétique et ce de manière réversible, si bien que, la température redescendant, le clou retrouve ses propriétés ferromagnétiques. Décrivons cela de façon microscopique

On considère un système de  $N$  atomes placés aux nœuds d'un réseau cristallin, chacun portant un spin  $S = \frac{1}{2}$ . On ne considère les interactions qu'entre les *plus proches voisins*. Si on plonge ce système dans un champ magnétique extérieur uniforme  $\vec{\mathbf{B}}_0$ , il est décrit par le Hamiltonien :

$$H = -g\mu_B \vec{\mathbf{B}}_0 \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{S}}_i - J \sum_{(i,j) \text{ voisins}} \vec{\mathbf{S}}_i \cdot \vec{\mathbf{S}}_j \quad \text{avec } J > 0 \quad (3.1)$$

$J$  est le coefficient de couplage entre les atomes, il est positif pour un matériau ferromagnétique et négatif pour un matériau anti-ferromagnétique.

Pour pouvoir découpler le Hamiltonien en interaction on va procéder à une *approximation de champ moyen*. On considère un site particulier ( $i$ ) du réseau. On isole la partie du Hamiltonien concernant le site ( $i$ ) :

$$H_i = -\vec{\mathbf{S}}_i \cdot \left[ g\mu_B \vec{\mathbf{B}}_0 + J \sum_{j \text{ voisin de } i} \vec{\mathbf{S}}_j \right] \quad (3.2)$$

Pour ce site, tout ce passe comme s'il était soumis au champ  $\vec{\mathbf{B}}_i$  tel que, en notant  $v(i)$  les voisins de ( $i$ ) :

$$\vec{\mathbf{B}}_i = \vec{\mathbf{B}}_0 + \frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in v(i)} \vec{\mathbf{S}}_j \quad (3.3)$$

On appelle *champ moléculaire* le terme qui s'ajoute à  $\vec{\mathbf{B}}_0$  dans  $\vec{\mathbf{B}}_i$  on a alors par définition :

$$H_i = -g\mu_B \vec{\mathbf{S}}_i \cdot \vec{\mathbf{B}}_i \quad (3.4)$$

L'approximation de champ moyen de Weiss consiste à négliger les fluctuations du champ moléculaire et donc à le remplacer par sa valeur moyenne. La valeur moyenne de chaque spin du réseau  $\langle \vec{\mathbf{S}}_i \rangle$  est reliée à l'aimantation  $\vec{\mathbf{M}}$  :

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{N}{V} g\mu_B \langle \vec{\mathbf{S}}_i \rangle \quad (3.5)$$

Le champ effectif moyen  $\vec{\mathbf{B}}_{\text{eff}}$  est donc le même en tout point du réseau et s'écrit :

$$\vec{\mathbf{B}}_{\text{eff}} = \vec{\mathbf{B}}_0 + \lambda \vec{\mathbf{M}} \quad \text{où } \lambda = \frac{pJ}{(g\mu_B)^2} \frac{N}{V} \quad (3.6)$$

Où  $p$  est le nombre de plus proches voisins d'un site.

Dans l'approximation du champ moyen on a découplé le Hamiltonien, chaque spin est indépendant et soumis à la seule action du champ. L'Hamiltonien de champ moyen s'écrit

$$H_{\text{cm}} = -g\mu_B \vec{\mathbf{B}}_{\text{eff}} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{S}}_i + K \quad (3.7)$$

Le terme constant  $K$  s'obtient en comparant les valeurs moyennes de l'Hamiltonien de base et de l'Hamiltonien de champ moyen

$$K = J \frac{Np}{2} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2 \quad (3.8)$$

Remarquons que, comme  $\vec{\mathbf{B}}_{\text{eff}}$ ,  $K$  dépend de l'aimantation  $M$ . L'aimantation est ici une variable interne qui doit s'ajuster pour que l'énergie libre soit minimale. Exprimons donc la fonction de partition

$$Z_{\text{cm}} = \left[ 2 \exp \left\{ -\frac{pJ}{2k_B T} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2 \right\} \cosh \frac{g\mu_B}{2k_B T} B_{\text{eff}} \right]^N \quad (3.9)$$

L'énergie libre  $F_{\text{cm}}$  du système est donc :

$$F_{\text{cm}} = \frac{NJp}{2} \left( \frac{N}{V} \frac{M}{g\mu_B} \right)^2 - Nk_B t \ln \left\{ 2 \cosh \left[ \frac{g\mu_B}{2k_B T} (B_0 + \lambda M) \right] \right\} \quad (3.10)$$

La valeur de  $M$  à l'équilibre est celle qui rend  $F_{\text{cm}}$  minimal :  $M$  est solution de  $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$  :

$$M = \frac{g\mu_B N}{2V} \tanh \left\{ \frac{g\mu_B}{2k_B T} (B_0 + \lambda M) \right\} \quad (3.11)$$

On trouve une *équation autocohérente* qui nous permet de déterminer la valeur de  $M$ .  
 En l'absence de champ extérieur,  $B_0 = 0$  on a :

$$\frac{M}{M_\infty} = \tanh \left( \frac{pJ}{4k_B T} \frac{M}{M_\infty} \right) \quad \text{avec} \quad M_\infty = \frac{Ng\mu_B}{2V} \quad (3.12)$$

$M_\infty$  est l'aimantation maximale du matériau, correspondant à l'état dans lequel tous les moments magnétiques pointent vers la même direction. On peut résoudre cette équation en traçant les deux courbes suivantes et en regardant leurs points d'intersection

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_\infty} &= \tanh x \\ \frac{M}{M_\infty} &= \frac{4k_B T}{pJ} x \end{aligned}$$

Tandis que les deux courbes se coupent toujours à l'origine ( $M = 0$ ), il existe aussi deux autres intersections si  $T < T_C = \frac{pJ}{4k_B}$  qu'on note  $+M_0$  et  $-M_0$ . Pour  $T > T_C$ , il n'y a qu'une solution  $M = 0$  et  $F_{cm}$  est minimale en ce point. Pour  $T < T_C$ ,  $F_{cm}$  est localement maximale en  $M = 0$  et a deux minima en  $+M_0$  et  $-M_0$ . La température  $T_C$  est appelée température de Curie.

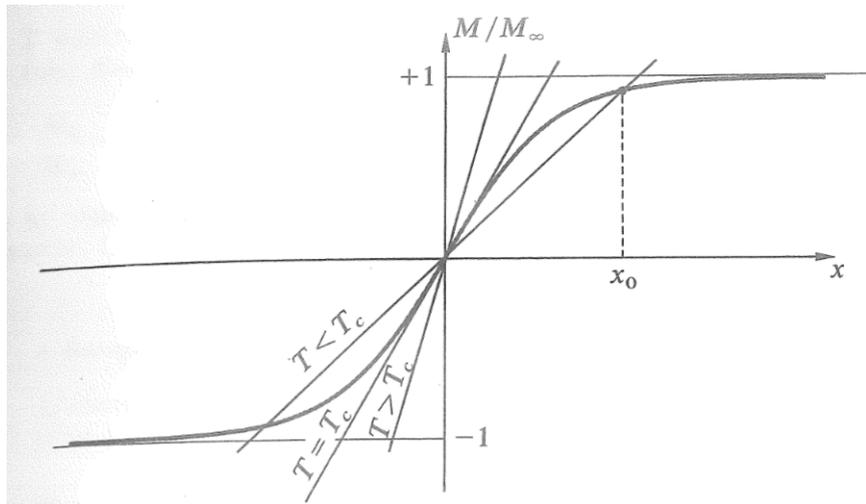


Fig. 5 : Résolution graphique de l'équation d'autocohérence

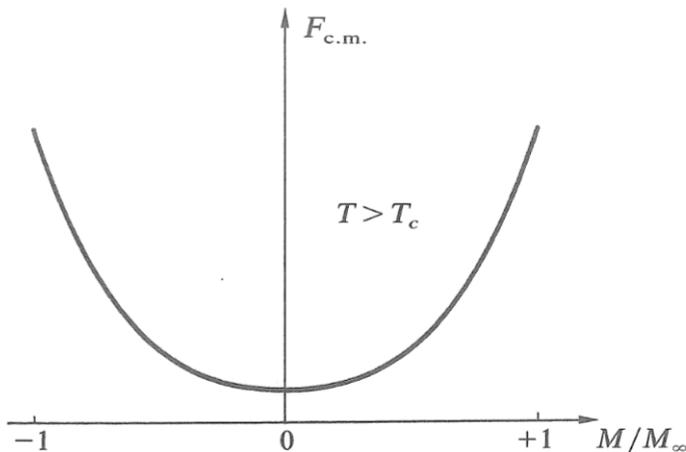
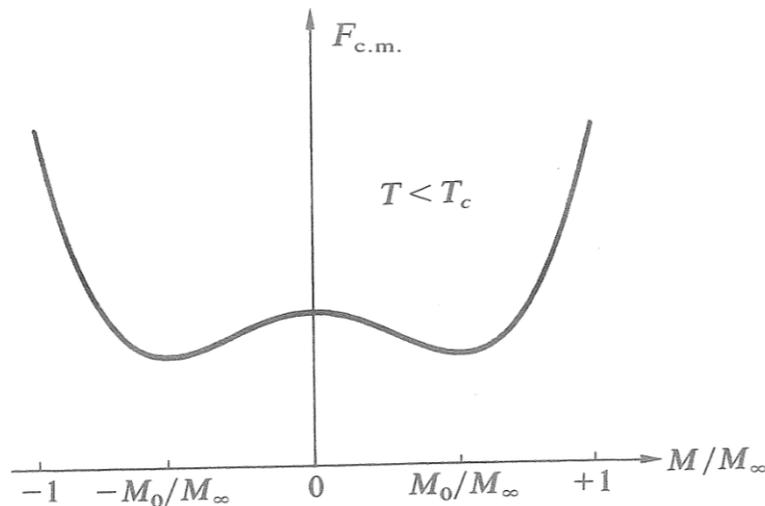


Fig. 6 : Allure de  $F_{cm}$  pour  $T > T_C$

Fig. 7 : Allure de  $F_{cm}$  pour  $T < T_C$ 

La théorie du champ moléculaire de Weiss a permis de montrer que la transition ferro-para est une transition d'ordre 2 selon Ehrenfest : la dérivée première de l'énergie libre par rapport à  $B_0$  est l'aimantation, la dérivée seconde est la susceptibilité magnétique et celle-ci est discontinue à la température de Curie.

Cette transition s'accompagne d'une brisure spontanée de symétrie, l'aimantation est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique.

Lors de cette transition on passe d'une phase à l'autre sans que les deux phases ne coexistent jamais, contrairement à la transition liquide-gaz, l'entropie des deux phases est continue au passage par  $T_C$ , aucune chaleur latente n'est donc associée.

## 3.2 Théorie de Landau des transitions de phase

La classification d'Ehrenfest n'est plus utilisée aujourd'hui. En 1937 Landau introduit la notion de brisure spontanée de symétrie qui accompagne souvent une transition de phase. On peut dans ce cas définir un paramètre d'ordre, nul dans la phase symétrique, non nulle dans la phase la moins symétrique. Notons qu'on ne peut pas trouver de paramètre d'ordre  $e$  pour la transition liquide-vapeur par exemple.

Les transitions sont de deux types :

**Premier ordre** On ne peut pas définir de paramètre d'ordre ou bien ce paramètre est discontinu

**Second ordre** Le paramètre d'ordre est continu

Dans la théorie de Landau, on développe l'énergie libre au voisinage de la transition pour décrire cette transition.

C'est une théorie phénoménologique qui, connaissant l'existence expérimentalement d'une transition de phase permet de décrire les phénomènes microscopiques et macroscopiques de la transition et de trouver les domaines de stabilités des différentes transitions de phase et les températures critiques associées

## 3.3 Exposants critiques

Pour les transitions du second ordre selon Landau, on définit un jeu d'exposants critiques : ils caractérisent les lois de puissance proche de la transition.

Pour la transition liquide-vapeur par exemple :

- $B = 0, M \sim M_0 \pm (T_C - T)^{\frac{1}{2}}$
- $T = T_C, M \sim B^{\frac{1}{3}}$
- $\chi_m \sim (T_C - T)^{-1}$

Expérimentalement on trouve des coefficients très différents des modèles de champ moyen car à l'approche du point critique les fluctuations du système ne sont plus négligeables et le modèle de champ moyen se voit être mis en défaut. On a toutefois des valeurs voisines entre deux phénomènes a priori très éloignés : on construit alors des classes d'universalité regroupant des systèmes au même jeu d'exposants critiques.

## Conclusion

Les transitions de phase sont très diverses et présentes dans des domaines très éloignés de la physique. Elles sont d'importance majeure pour l'industrie. Elles font intervenir une température critique et le plus souvent un paramètre d'ordre. Aujourd'hui la théorie des transitions de phase fait le lien entre théorie des groupes, brisures de symétries et transition de phase.

## 4 Questions et commentaires

### 4.1 Questions

- 

### 4.2 Commentaires

-