

# LP15 TRANSITIONS DE PHASE

25 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L3

## Bibliographie

↗ *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

↗ <http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf>

→

## Prérequis

- Grandeurs thermodynamiques
- Ferromagnétisme et paramagnétisme

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Une transition de la vie de tous les jours : la transition liquide/vapeur</b>	<b>2</b>
1.1	Rappels ?	2
1.2	L'équation de Van der Waals	2
1.3	Critère de stabilité, apparition de la transition de phase	3
1.4	Discontinuité de l'entropie et relation de Clausius Clapeyron	3
1.5	Construction de Maxwell	3
<b>2</b>	<b>Transition ferromagnétisme-paramagnétisme</b>	<b>3</b>
2.1	Théorie de Landau	3
2.2	Continuité de l'entropie	4
2.3	Classification d'Ehrenfest	4
2.4	Calcul de la susceptibilité	4
2.5	Comparaison avec l'expérience	5
<b>3</b>	<b>Remarque sur l'étude des transitions de phase</b>	<b>5</b>

## Introduction

On a tous déjà vu dans notre environnement des transitions de phase. Celles qui paraissent les plus intuitives sont les changements d'état physique tel que de l'eau qui bout ou bien de la glace qui fond. Elles sont aussi beaucoup utilisées dans les machines thermiques, les radiateurs ou les réfrigérateurs (montrer un cycle dans une machine thermique).

Une transition de phase désigne une transition physique d'un système d'une phase vers une autre suite au changement d'une variable externe.

On va essayer de caractériser ce qu'est un changement d'état, ce qu'il se passe microscopiquement et pourquoi c'est utilisé.

↓ On va s'intéresser dans un premier temps au changement d'état que l'on rencontre le plus dans la vie de tous les jours : la transition liquide/vapeur.

## 1 Une transition de la vie de tous les jours : la transition liquide/vapeur

### 1.1 Rappels ?

Faire des rappels sur les conditions de stabilité.

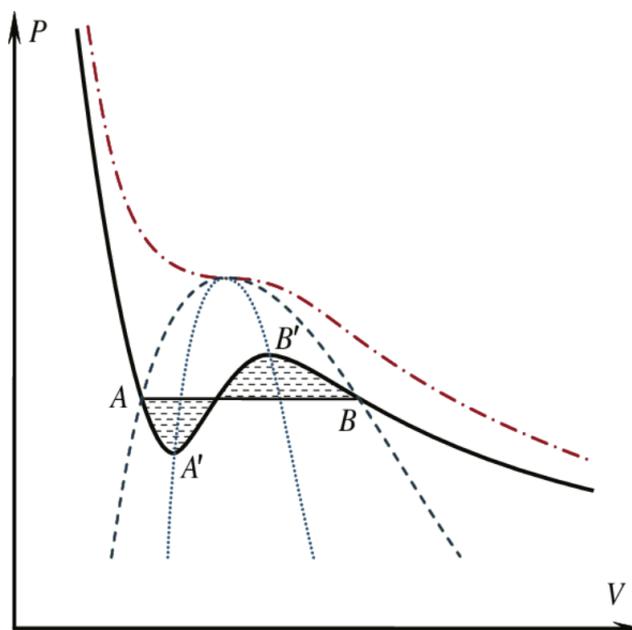
### 1.2 L'équation de Van der Waals

On sait que l'équation d'état des gaz parfaits  $PV = nRT$  n'est qu'une approximation de la réelle équation d'état. En 1881, Van der Waals propose une amélioration à cette équation en modifiant le terme de volume et le terme de pression :

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V}\right)(V - Nb) = Nk_b T$$

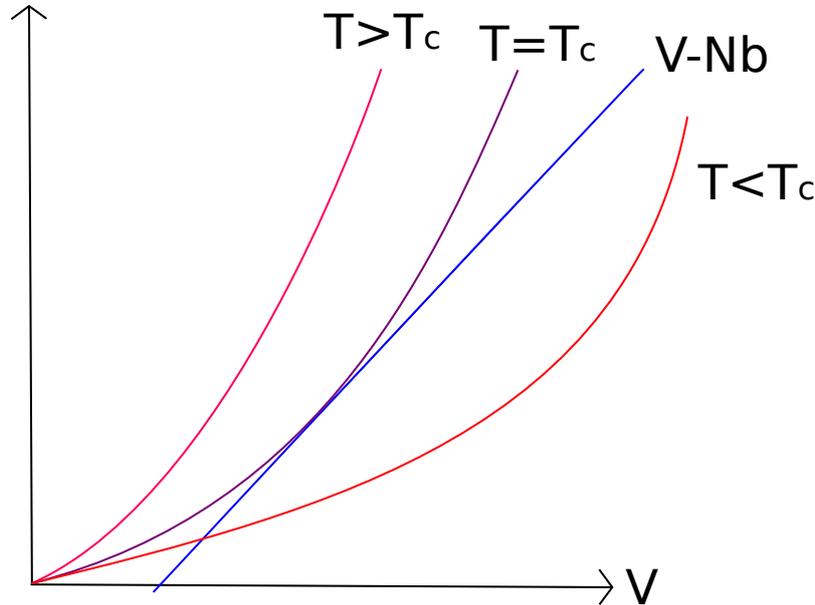
La modification des termes vient de deux hypothèses émises pour retrouver l'équation des gaz parfaits : les interactions entre les différentes particules ainsi que leur taille sont négligées

- Afin de prendre en compte que le réel volume disponible pour le gaz, on soustrait au volume totale celui qui est occupé par chaque particule d'où  $V \rightarrow V - Nb$  où  $b$  est appelé le covolume
- La modification du terme de pression permet quant à lui de prendre en compte les interactions entre les différentes particules qui sont en  $N(N - 1) \approx N^2$



### 1.3 Critère de stabilité, apparition de la transition de phase

Afin qu'un système soit thermodynamiquement stable, il faut que sa compression isothermique définie par  $\chi_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  soit positive. Cela peut se comprendre avec les mains (on aurait explosion du volume) ou par le fait que l'énergie libre de Helmholtz est une fonction convexe par rapport à  $V$ . En effectuant le calcul, on trouve que la condition de stabilité donne  $V - Nb < \sqrt{\frac{k_B T}{2aN}} V^{\frac{3}{2}}$ . On se rend alors compte qu'il y a une température critique en dessous de laquelle il y a un domaine de validité de cette inégalité. (On peut montrer que  $T_C = \frac{8}{27bk_B}$ )



En dessinant les isothermes, on trouve donc des zones d'instabilité pour  $T < T_C$ . On peut, à partir d'une isotherme, tracer en dessous l'énergie libre correspondante sachant que  $F = -PV$ . On remarque alors qu'afin de minimiser son énergie libre, le système va donc devoir se scinder en deux : on a donc phases distinctes.

Dans notre système, nous avons donc deux phases en coexistence à  $T$  fixée, ce qui impose l'égalité des pressions. On sait donc que la tangentes de nos deux phases sont égales sur le diagramme  $F(V)$ . On peut alors remarquer avec  $F(T, V_g, N) = F(T, V_l, N) + \int_{V_l}^{V_g}$  que l'égalité des pressions implique  $G_l = G_g$ . On peut alors tracer  $G(V)$ .

### 1.4 Discontinuité de l'entropie et relation de Clausius Clapeyron

Dans le cas que l'on vient d'étudier, nous avons discontinuité de l'entropie et du volume molaires. C'est ce que l'on appelle une transition du premier ordre. Nous reviendrons plus tard sur ce nom. On notera  $\Delta s = s_g - s_l$  et  $\Delta v = v_g - v_l$ . On aimerait connaître l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température. On se balade le long de la courbe de coexistence donc on peut écrire  $\mu_l(T, P_{sat}(T)) = \mu_g(T, P_{sat}(T))$  et donc  $d\mu_l = d\mu_g$  ce qui donne  $\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{L}{T\Delta v}$  où  $L$  est la chaleur latente.

### 1.5 Construction de Maxwell

On aimerait maintenant savoir comment tracer sur le graphe  $(P, V)$  les isothermes réelles. On va utiliser pour cela ce que l'on appelle la construction de Maxwell. On part de  $F_v - F_l = -P_{sat}(V_v - V_l)$  ce qui équivaut à :

$$-P_{sat}(V_m - V_l) - \int_{V_l}^{V_m} P(V)dV = -P_{sat}(V_v - V_m) - \int_{V_m}^{V_l} P(V)dV$$

Cela nous donne donc l'égalité des aires.

## 2 Transition ferromagnétisme-paramagnétisme

### 2.1 Théorie de Landau

Bien que l'on pourrait pour la transition ferro-paramagnétisme proposé un cadre de physique statistique en calculant la fonction de partition de notre système afin d'en déduire l'énergie libre, nous allons ici nous intéresser à la théorie

de Landau qui a été posée en 1937 et qui propose une forme pour l'énergie libre volumique en fonction du paramètre externe à l'aide de la théorie des groupes. Elle est de la forme suivante :

$$f(T, M) = f_0(T) + a(T - T_C)M^2 + bM^4 \quad a, b > 0$$

On sait que l'équilibre nous impose  $\left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)_{T,V} = 0$ . On a alors plusieurs cas à distinguer :

- $T < T_C$  : dans ce cas-là, on a 3 positions d'équilibres :  $M = 0$  ou  $M = \pm\sqrt{\frac{a}{2b}(T_C - T)}$
- $T > T_C$  : on a une seule position d'équilibre possible :  $M = 0$

On voit alors que la température  $T_C$  est une température critique au-delà de laquelle l'aimantation est nulle. C'est donc la température de Curie.

## 2.2 Continuité de l'entropie

On a vu que pour le gaz de Van der Waals, l'entropie était continue. On voudrait voir si c'est le cas pour la transition ferro-paramagnétisme. Pour cela, on utilise le fait que pour  $T < T_C$ , on a au minimum :

$$f = f_0(T) - \frac{a^2}{4b^2}(T - T_C)^2$$

Ainsi on a, en utilisant  $s = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V$  :

- $T < T_C$  :  $s = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_V - \frac{a^2}{2b^2}(T - T_C)$
- $T > T_C$  :  $s = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial T}\right)_V$

On se rend donc compte que l'entropie est continue dans ce cas et par conséquent la chaleur latente de la transformation est nulle. Mais qu'en est-il de sa dérivée ? On rappelle que  $\frac{c_V}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V$  donc étudier la continuité de la dérivée de l'entropie revient à étudier la continuité de la capacité calorifique de notre système. On a après calcul :

- $T < T_C$  :  $c_{V0} - \frac{a^2}{2b^2}T$
- $T > T_C$  :  $c_{V0}$

La capacité calorifique n'est donc pas constante. On se trouve dans un cas où la dérivée seconde de la fonction thermodynamique est nulle. On qualifie donc cette transition comme étant d'ordre 2, ce qui amène à parler de la classification d'Ehrenfest.

## 2.3 Classification d'Ehrenfest

Si la dérivée de la fonction thermodynamique pertinente pour notre système est discontinue, alors la réaction est dite d'ordre 1. Autrement, s'il s'agit de dérivées d'ordre plus grand, on la qualifie d'ordre 2.

Avec cette définition : la transition liquide-vapeur est d'ordre 1 et la transition ferro-para est d'ordre 2.

## 2.4 Calcul de la susceptibilité

On aimerait avoir une expression pour la susceptibilité magnétique qui est une grandeur expérimentalement intéressante. Pour cela, il nous faut une relation entre  $M$  et  $H$ . On suppose donc que le matériau est plongé dans un champ  $H$ . On doit alors rajouter un terme d'énergie qui vaut  $-\frac{BM}{V}$  (pour de l'énergie volumique). En utilisant la condition d'équilibre, on a :

$$2a(T - T_C)M + 2bM^3 = B$$

Ce qui donne

$$\frac{\partial M}{\partial B} = \frac{1}{2a(T - T_C) + 6bM^2}$$

On doit alors de nouveau distinguer les deux cas habituels :

- $T < T_C$  :  $\chi = \frac{V}{4a(T - T_C)}$
- $T > T_C$  :  $\chi = \frac{V}{4a(T_C - T)}$

## 2.5 Comparaison avec l'expérience

Diu page 222

## 3 Remarque sur l'étude des transitions de phase

Pour étudier les transitions de phase, il y a essentiellement deux théories que sont celle d'Ehrenfest et de Landau.

- Dans la théorie d'Ehrenfest, la description est thermodynamique et la classification des transitions de phase repose sur la discontinuité de la dérivée première ou seconde de l'énergie mais n'utilise pas de paramètre d'ordre
- Dans la théorie de Landau, la description est phénoménologique et repose sur un développement polynomial de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre. Les transitions du 1er et du 2nd ordre sont alors caractérisées selon la discontinuité du paramètre d'ordre : s'il est discontinu, c'est de l'ordre 1 alors que s'il est continu, c'est de l'ordre 2. Un dernier point qui peut être important à mémoriser : la théorie de Landau est une théorie de champ moyen.

## Questions

- Pourquoi de toute manière le gaz parfait c'est pas un bon modèle? *On néglige toutes les interactions.* Imagine tu prends des particules de volume fini mais sans interaction. Est-ce qu'on a une transition? *Non, il suffit de regarder la forme mathématique.* Okay mais est-ce qu'on a d'autres transitions de phases que liquide/vapeur? *Transition de phase purement géométrique.*
- Qu'est ce que tu peux faire avec la fonctions de partition d'un gaz parfait que tu peux pas faire en généralité? *On a  $Z = z^N$ .* En regardant la fonction de partition de  $Z$ , si elle est  $C$  infini, elle est pas discontinue donc pas de transition. Avec  $z$   $C$  infini,  $Z$  l'est si on peut factoriser.
- Pour la transition liquide/vapeur y'a pas de paramètre d'ordre (c'est ce que tu as dis). Mais il y en a un pour la transition liquide/solide. Lequel? Par exemple la glace elle est caractérisée par quoi? *Structure cristalline.* Y'a des groupes de symétrie mais c'est complexe...
- Programme de Van Der Waals Python tu l'as trouvé où? *Sur le site de Camille.* Fais gaffe à bien le maîtriser.
- Energie une fois que l'eau boue sert à quoi? *Casser les liaisons*
- Imagine t'as un lac gelé en surface, à 0 degré mais l'air est à moins de 0 degré. Comment ça se fait? *Ce que je veux dire, c'est que l'équilibre il est local dans ce cas.* Faudrait plus insister sur la notion d'équilibre dans la leçon. Il faut aussi préciser que l'on parle des corps pur.
- J'aimerais revenir sur l'ordre des transitions selon le paramètre qui varie. Pour ferro-para, on a une discontinuité à l'ordre 1 en  $H$  mais 2 en  $T$ . Morale : il faut préciser le paramètre qui varie.
- Exposant critique en  $L3$ ? C'est peut être chaud.
- Qu'est ce qui fait qu'on a des lois de puissance d'ailleurs et pas autre chose? *Parce qu'il y a pas de longueur caractéristique. Tu peux zoomer ou dézoomer autant que tu veux et il se passera toujours la même chose.* Les longueur de corrélation devienne très grande (cf manip de SF6 avec opalescence critique)
- Quelle est la différence entre une chaîne de spin et le modèle d'Ising 2D? *La dimension joue un rôle. Il faut une dimension supérieur à 1 pour voir la transition.*

## Remarques

- Ce qui est dure dans cette leçon c'est l'introduction, la conclusion et la transition entre les deux parties. On peut vanter les mérites : apport d'énergie, métrologie (point triple fixé).