

LP15 - Transitions de phase

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- Thermodynamique, **Diu** (Parfaitement adapté pour la leçon p.297)
- Physique statistique, **Diu**
- Physique statistique 3e édition, **Ngô**
- Thermodynamique PC-PSI, **Choimet** pour l'approche de Landau du ferromagnétisme

Pré-requis : Niveau L3

- Equation d'état de Van der Waals
- Fonctions d'état thermodynamiques
- Ensemble canonique
- Paramagnétisme/ferromagnétisme
- Spin et principe d'exclusion de Pauli

Table des matières

1	Transition liquide-vapeur	3
1.1	Présentation d'une expérience	3
1.2	Cadre de l'étude	3
1.3	Nécessité d'une transition de phase	4
1.4	Potentiel thermodynamique et construction de Maxwell	4
1.5	Classification d'Ehrenfest	5
2	Transition ferromagnétique-paramagnétique	6
2.1	Observation expérimentale	6

2.2	Le modèle d'Ising	6
2.3	Approximation de champ moyen	7
2.4	Approche de Landau	8
3	Similitudes des transitions	9
3.1	L'universalité	9
3.2	Comportements critiques	9

Remarques générales : fin = propos unificateur, il faut la faire ! Donc il vaut mieux être un peu large. Si on veut gagner du temps : ferro-para via l'approche de Landau. Choimet ex 4 page 64

Nouveau plan : I/ liquide gaz 1) cadre d'étude (bien faire de la physique dedans et être très propre sur la thermo) et introduction de la formule de Van der Waals comparaison diphasé monophasé 2) Classification d'Ehrenfest II/ Transition ferro-para 1) Modèle de Landau 2) Paramètre d'ordre 3) Exposant critique χ_m qui montre les limites

Reste à faire Diapo, paufiner le Py du ferro-para (taille du txt, etc.)

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.

2014 Il n'y a pas lieu de limiter cette leçon au cas des changements d'état solide-liquide-vapeur. D'autres transitions de phase peuvent être discutées.

Introduction

Passage de Gauthier le 04/06 : il ne faut pas sacrifier les détails de I/ et II/ au profit d'un III/ flou. Donc bilan : bien détailler la thermo et la physique de la transition liq-vap, bien justifier Landau et montrer des résultats expérimentaux de susceptibilité qui permettent de parler d'exposants critiques.

Dans les détails : I/ il faut préciser le type de transformation : température fixée, système fermé, on joue sur le volume. Quasi-statique donc isotherme, on va passer d'un milieu gazeux à liquide. Nous savons qu'il y a un plateau, donc on va essayer de le retrouver. Comment le faire ? VdW ! Alors là on peut faire une interprétation énergétique de pourquoi on a besoin de la transition. Gauthier a fait sauter la construction de Gibbs, pourquoi pas. On peut également parler de métastabilité. Il faut que le tout reste physique.

Pour le II/, bien fixer le cadre de l'approche de Landau : volume fixé, système fermé. Quels sont les paramètres internes et externes ? Quelles énergies sont en compétition ? Pourquoi utiliser ce modèle (phénoménologique, bien justifié par la symétrie et la dépendance en T, ok, mais ça se déduit également de l'approche de champ moyen) ? Alors on

conclue par des mesures expérimentales de susceptibilité (graphe LP 45). Ainsi : mention des exposants critiques et notamment des sources d'erreur : les fluctuations deviennent importantes. Ouverture sur l'universalité ?

La neige fond, la sueur nous refroidit en s'évaporant, les aimants peuvent se démagnétiser : la matière passe d'une **phase** à l'autre, une phase étant une partie homogène de l'espace $(P, v_m, T, \dots)$. Se déroule lorsqu'une phase devient instable.

Ce sont des phénomènes auxquels on est confrontés régulièrement : les transitions de phase. Elles sont utilisées notamment dans les machines thermiques (centrales nucléaires), mettant en jeu des phénomènes très énergétiques, d'où leur intérêt.

Dans cette leçon, on se limite aux **Corps purs** : définition.

Phénomènes passionnants auxquels on va s'intéresser aujourd'hui. Problématique : Qu'est-ce qu'une transition de phase ? Comment les décrire ? On verra qu'il existe toute une théorie pour le traiter.

Et pour commencer, un cas courant : transition liq-vap.

1 Transition liquide-vapeur

1.1 Présentation d'une expérience

Dessin de l'expérience.

Transition du SF6 : On comprime jusqu'à transition. On montre alors la courbe de la pression au cours du temps et on voit un palier.

Observations :

- La pression suit un plateau : **Pression de vapeur saturante** $P_s(T)$
- Ce plateau dépend de la température uniquement (croissante de T).

Ici, on avait P valant ... à température ... pour un nombre de particules de On a donc un volume molaire initial du gaz de ..., alors que pour l'état liquide c'est... Pour d'autres gaz, on a d'autres valeurs.

1.2 Cadre de l'étude

Source : Diu p. 316

Quel système ? Corps pur, un gaz, c'est un système thermodynamique fermé de N particules, le tout dans une enceinte diatherme et de volume variable.

Quelles contraintes au système ? pression, température, N .

En le comprimant, il y a apparition d'une seconde phase. Comment modéliser tout ça ? Nous avons un gaz comprimé de sorte à ce que les interactions entre molécules ne soient plus si négligeables, pas de gaz parfait $\rightarrow$ Equation de Van der Waals :

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

Sens physique de a et b, odg.

1.3 Nécessité d'une transition de phase

Avec cette équation : $P = k_B T / (v_m - b) - \frac{a}{v_m^2}$. Tracé des courbes de P en fonction de T.

Cela montre que les phases sont instables : voilà pourquoi. La compressibilité à T constante du gaz, c'est $\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$. Elle doit être positive (surpression = baisse de volume). Autrement, surpression = élévation de volume, la phase est instable ! Besoin d'une transition de phase.

Tracé de la **courbe spinodale**, zone d'instabilité → Apparition d'une deuxième phase ! Cela rajoute un degré de liberté, x . Comme vous le savez, l'équilibre résultant minimise un potentiel.

1.4 Potentiel thermodynamique et construction de Maxwell

Source : Diu Thermo p. 330 pour les généralités difficiles, puis passer à la page 337

Il est bon d'avoir lu les pages précédentes aussi, p. 316. **Le début de ce paragraphe nous dit pourquoi on a besoin de cette corde à $P = P_0$, la suite c'est Maxwell.**

Attention : Il est ambitieux de présenter les deux constructions graphiques, on pourra juste dire que il y a deux minimums de potentiel de G^* à la bonne pression, puis faire la construction de Maxwell.

Ce potentiel thermo, au vu des conditions, c'est $G^*(T_0, P_0; U, V, N, x)$. N est fixé. Si on est à l'équilibre par rapport à U , on pourra voir que $T = T_0$, donc $G^*(T, P_0; V, x) = F(T, V) - P_0 V$, nous cherchons donc à minimiser F .

On peut trouver une fonction F décrivant les deux états, car les deux phases ont une structure désordonnée semblable, seule les échelles changent. En prenant l'équation de VdW, on en déduit par de la phystat $F_{VdW} = -Nk_B T \left\{ 1 + a \frac{N}{k_B T V} + \ln \left(\alpha T^{3/2} (V/N - b) \right) \right\}$

Avec cette nouvelle expression, on obtient le double puits de la page 331 pour une certaine pression, dont la position des minimums dépend des paramètres : (T, P_0) . (Je le tracerais en volume molaire perso). Le minimum d'énergie est dégénéré, c'est cohérent car les deux phases peuvent coexister. On peut même montrer que la pression dans les deux phases doit être la même avec l'extensivité de G (Diu p. 317). Donc dans toute cette zone instable, le système corrigera sa concavité par une bitangente, retrouvant alors la pression égale dans les deux phases. L'extensivité du volume nous fait relier la position du système sur cette corde à la composition x des phases.

Pour insister sur l'unicité de la pression au cours de la transformation : en changeant P_0 , on va modifier la tête des puits de sorte à obtenir un minimum global bien défini et une phase + stable que l'autre. (p.332)

N.B. : On a $P = - \left. \frac{\partial G^*}{\partial V} \right|_{T, P_0} + P_0$.

Concrètement, comment cela se manifeste-t-il dans le diagramme de Clapeyron, *aka* notre expérience ? (Diu p. 338) (**Toujours tracé en volume molaire !**) Le superposer juste en-dessous de la figure précédente pour superposer les points particuliers. Hé bien on retrouve la zone instable, définie par la courbe spinodale et la concavité du potentiel/compressibilité du fluide. Il y a un palier, blabla,

Construction de Maxwell : où placer la ligne de correction sur "l'isotherme brute" qui décrit le fluide dans ses deux états ? On utilise la relation

$$\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v(T, P)$$

Alors la différence d'enthalpie libre entre les points des deux phases est :

$$g(L) - g(G) = \int_{L \rightarrow G} v(T, P) dP = 0$$

Les intégrales à gauche et à droite du point instable doivent se compenser, construction graphique.

u_u zone métastable, associée à un équilibre thermo local, alors que le fluide diphasé dans cette zone est l'équilibre thermo global (on prend une corde plus stabilisante). Une zone métastable est souvent associée à un retard cinétique, cf. [ce BUP sur la transition vitreuse pour un exemple](http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=19513).

bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=19513

Donc en imposant V à ce système, on va se balader sur ce nouveau palier. On a tout compris à la transition liq-vap !

On montre le très beau P_y , mention du point critique.

Conclusion du Diu de phystat p. 432 pour les limites de cette modélisation. Notamment les interactions de triplet viennent perturber le modèle, le fluide n'est plus très bien décrit. La modélisation en est une de principe.

1.5 Classification d'Ehrenfest

Source : Ngô p. 201, Diu p. 649

Ce type de transition progressive avec coexistence de phases à l'équilibre thermo global s'observe pour pleins d'autres phénomènes : fusion d'un glaçon, démixtion d'un solide binaire... Paul Ehrenfest a voulu les classer.

Transition de premier ordre : Discontinuité d'au moins une des dérivées premières du potentiel thermo. Cela peut s'accompagner d'une chaleur latente si l'entropie est disconti-

nue, besoin d'apporter de l'énergie d'où système biphasique, potentiels états métastables. Dans notre cas, c'est

Transition de n-ième ordre/continue : Les dérivées (1, ..., n-1) sont continues mais pas les n-ièmes. Donc pas de chaleur latente (changement de phase instantané) mais discontinuité ou divergence de la capacité calorifique par ex pour le deuxième ordre.

Dans tout ça, on peut tracer un diagramme de phases qui dépend des conditions expérimentales.

Critiques dans le Diu p. 651 que je garde pour le III/

Transition : Donc c'était une transition du premier ordre. Voyons une transition continue.

Ehrenfest ça marche pas pour les transitions du second ordre parce qu'on peut avoir des divergences de grandeur plutôt que des divergences.

2 Transition ferromagnétique-paramagnétique

2.1 Observation expérimentale

<https://www.youtube.com/watch?v=dtmgpy8gxao> (sûrement à mettre x2)

Ferromagnétique : Définition à vérifier dans le Tillet. Matériau pouvant avoir une aimantation spontanée.

Où est la transition de phase ? Ce matériau peut perdre son aimantation et devenir paramag : pas d'aimantation spontanée.

Chauffage d'un clou et désaimantation. (peut se remplacer par un thermocouple ou un trombone selon Samuel Boury) La force magnétique du paramagnétisme est moins forte que le poids, le clou tombe. Température de Curie 1000 K. Mention de l'hysteresis ?

Changement brutal des propriétés du matériau, transition de phase ! Pourquoi ? Explication des phénomènes en compétition. Contribution via le magnéton de Bohr, ODG de l'aimantation, Diu phystat p. 446 ou BFR électromag 4 p. 175.

(Diu p. 448) Système d'étude : volume méso du matériau, comportant un volume V composé de N particules, une température T , un champ B_0 suivant $\vec{e}_z$. On travaille donc à (T, V, N, B_0) constants, ensemble canonique. Comment varie $M(T, B_0)$?

2.2 Le modèle d'Ising

Source : Diu p. 450

Modèle micro : Alignement des spins, interactions entre atomes : $\mathcal{H}_{ali} = -J_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$. J dépend de la distance, de la nature des atomes... C'est a priori compliqué de connaître

J, les distances interatomiques. On simplifie : cristal à N positions, des spins $\pm 1/2$ et des interactions de paires uniquement. Alors, J peut être connu : présentation du graphe qui montre la variation de J avec r, BFR4 p. 191. Origine, principe de Pauli, Diu p.451, énergie de l'ordre de 0.1-1 eV pour une paire.

Le champ extérieur rajoute une interaction. Obtention de l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$$

Marche à suivre :

1. Expression de l'énergie d'un atome.
2. Dédution de la fonction de partition $Z = \sum_{\mu} e^{-\beta \mathcal{H}_{\mu}}$, μ étant les micro-états.
3. Expression de l'énergie libre puis de l'aimantation moyenne par site $\langle \vec{m} \rangle = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial B_0} \Big|_{(T, N, V)} = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} \Big|_{(T, N, V)}$

Mais ça, c'est pas évident...

2.3 Approximation de champ moyen

Source : Diu p.454 ou TD5 thermo avancée

L'approche du Diu p.454 est sympa mais nécessite de poser l'équation d'auto-cohérence d'un para. On peut la présenter, j'en détaille une autre ici qui est la suivante, p. 455. Refaisons les calculs avec $s_i = \bar{s} + \delta s_i$ (TD5).

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i &= -J/2 \sum_{j \in \text{ppv}} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{s}_i \quad \text{Le facteur } J/2 \text{ est dû au comptage double des interactions. z ppv.} \\ &= -g\mu_B \left(\vec{B} + \frac{J\vec{s}z}{2g\mu_B} \right) \cdot \vec{s}_i - \frac{J}{2} \vec{s} \cdot \sum_{j \in \text{ppv}} \delta \vec{s}_j \\ &= \text{Dernière étape : } \delta \vec{s}_j = \vec{s}_j - \vec{s} \text{ étape issue de mon TD, je sais pas si ça passe. On en déduit :} \\ \mathcal{H}_i &= \underbrace{J\vec{s}^2 \frac{z}{2}}_{\mathcal{H}_0} - g\mu_B \underbrace{\left(\vec{B} + \frac{J\vec{s}z}{g\mu_B} \right)}_{B_{eff}} \cdot \vec{s}_i \end{aligned}$$

Le champ moléculaire de Weiss, c'est ça : on considère un champ local appliqué sur chaque atome qui résulte d'un champ moyen, ce qui rend les énergies des atomes indépendantes !

L'étape la plus difficile est faite, on déduit la fonction de partition par indépendance avec un spin $\vec{s}_i = \pm 1/2$:

$$Z = e^{-\beta \mathcal{H}_0} \prod_{i=1}^N \left\{ e^{\beta g \mu_B B_{eff}/2} + e^{-\beta g \mu_B B_{eff}/2} \right\}$$

$$Z = e^{-\beta \mathcal{H}_0} \{2 \cosh(\beta g \mu_B B_{eff}/2)\}^N$$

Equation auto-cohérente via l'équilibre $\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_{(T, V, N)} = 0$ pour l'aimantation par site :

$$m = g \mu_B \tanh \left(g \beta \mu_B \left(B_0 + \frac{zJ}{2(g \mu_B)^2} m \right) \right)$$

Les calculs sont confus, mieux vaut suivre le Diu, contrairement à ce que j'ai fait...

Résolution par Py, d'abord en champ extérieur nul, puis avec un champ extérieur, ce qui correspond à l'expérience réalisée + comparaison expérience (Diu p. 466 sur slide), avec la température de Curie $T_c = \frac{Jz}{4k_B}$.

Ca c'est un modèle approché, la résolution complète est compliquée et réalisée par Onsager en 1944, cf. Diu

Transition du second ordre, F n'a pas de discontinuité et ses dérivées non plus. On voit bien qu'une des trois valeurs possibles est choisie, comment le savoir ?

2.4 Approche de Landau

Source : Diu thermo p. 652, Ngô p.203 pour paramètre d'ordre

Landau propose l'idée suivante : Transition $\leftrightarrow$ brisure de symétrie, l'aimantation choisie une direction. Cela se traduit par le **paramètre d'ordre** : grandeur qui subit la brisure de symétrie et qui mesure l'ordre apparu dans la phase antisymétrique ($\neq 0$) par rapport à la phase symétrique (vaut 0).

Pour le justifier, regardons le profil du potentiel thermo F. Les calculs sont dans le Ngô p.222, mais on peut dire : supposons le système isotrope $\leftrightarrow$ F est paire en fonction m. Or, la température crée une brisure de symétrie à une température critique $\rightarrow$ on écrit la forme de F et on fait des diagrammes de partout.

Landau : distingue les transitions avec brisure de symétrie (ferro-para, second ordre) de celles qui n'en n'ont pas : liq-vap (1er ordre).

Pour le python, penser à passer de f en ordonnée à $f - f_0(T)$.

On a vu deux exemples très intéressants, avec deux traitements différents, et qui a priori se classent différemment. Mais il y a des critiques, la classification ne semble pas marcher (exemple suivant). On peut retrouver des traits communs à ces deux transitions tellement différentes au premier abord ?

3 Similitudes des transitions

On trace le paramètre d'ordre pour la transition ferro-para et le graphe (ρ vs T) pour liq-vap (Ngô p. 199) : ça a la même tête ! $\rightarrow$ universalité.

3.1 L'universalité

Source : Diu thermo p. 652, Ngô p. 214

En fait le paramètre d'ordre c'est la grandeur qui peut prendre plusieurs valeurs, brisure de symétrie ou non. Transition continue existant également dans liq-gaz, au point critique.

Une transition est caractérisée par deux données : d la dimension spatiale et n la dimensionnalité du paramètre d'ordre ($n=1$ pour un scalaire, 3 pour un vecteur). Ici, on a pour les deux transitions, $n=1$ et $d=3$: **cela est associé à une classe d'universalité de la transition de phase !**

Conséquences : des comportements identiques.

3.2 Comportements critiques

Source : Diu p. 657, Ngô p. 213

Définition des **exposants critiques**, Ngô p. 213. On peut en mettre pleins sur slide.

On peut présenter sur slide les exposants dans chaque cas (Diu p. 658) ou essayer de tracer les résultats.

Paragraphe sur la longueur de corrélation, Ngô p. 210. Mention de l'opalescence critique avec ODG de P et T + expérience sur le SF6.

N.B. : Les comportements critiques ont des fortes longueurs de corrélations et de fortes fluctuations. Donc l'approche de champ moyen ne marche pas trop pour les comportements critiques, notamment à faible dimension spatiale, lorsque les premiers voisins sont peu nombreux et un comportement unique peut être critique. (Ngô p. 231)

Conclusion

Voilà, on a vu deux transitions mais il y en a plein d'autres (On montre pleins d'exemples de transition sur slide). On peut faire l'étude cas par cas mais les classes d'universalité rend la chose sacrément élégante et pratique.

Ouvertures possibles : Etude de comportements critiques comme l'opalescence critique, ou de la métastabilité.

<https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

Commentaires pendant la prépa aux oraux

- Attention au lexique, le diagramme de Clapeyron, c'est P en fonction du volume molaire. Si c'est en fonction de V, c'est le diagramme de Watt.
- A la transition les coeffs thermoélastiques sont infinis, puisqu'il est impossible de faire varier T en maintenant P constant et vice-versa.
- Il faut avoir en tête tout ce qui est domaines de Weiss...
- Définition du point critique pour la liq-vap : point d'inflexion. Donc $P(V_c, T_c, N) = P_c$, $\frac{\partial F}{\partial V} = 0$ et $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = 0$.

Questions

- Existe-t-il des exceptions à la définition 'variation abrupte pour un paramètre extérieur variant continument' ? (transition vitreuse ?)
- Comment expliquer physiquement la nécessité d'une transition de phase ?
- Transition pour un GP ? Pour un gaz de sphères dures ?
- Sur l'extensivité, quelle est l'hypothèse sous-jacente ? C'est le couplage faible des deux systèmes (tension de surface).
- Quelle est l'origine du terme de couplage entre spins dans le ferro ? Principe de Pauli.
- dans Landau : quels paramètres internes, externes ?
- Une transition se fait-elle toujours entre deux phases à l'équilibre ? Non : transition vitreuse.
- Température critique de l'eau ? 374 °C
- Détailler la construction de la bitangente.
- Une transition de phase nécessite-t-elle des interactions ? En classique oui, en quantique non (Bose-Einstein).
- Qu'est-ce qu'un supra ? Matériau diamag parfait, la formation de paires de Cooper induit l'annulation de la résistivité du matériau. Paramètre d'ordre : fonction complexe des paires de Cooper.
- Transition avec paramètre d'ordre discontinu ? Transition isotrope-nématique.
- Qu'est-ce que les relations d'Ehrenfest et Clapeyron ? Clapeyron : la pente de la transition de phase dP/dT. Ehrenfest : cette valeur autour du point critique.
- Dans le diagramme (P,T), est-ce que la transition solide-gaz passe par (,0) ? Oui, cf. le complément du Diu thermo suivant p.342, des arguments physiques intéressants.
- La théorie de Landau est cohérente qualitativement mais en désaccord sur les exposants critiques. Pourquoi ? C'est du champ moyen.
-