

LP15 – Transitions de phase

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

🔗 *Le nom du livre, l'auteur*¹

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

Prérequis

Expériences

- Etude descriptive des transitions des phase
- Paramagnétisme, ferromagnétisme (définitions vues en chimie).

☞ Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Transition liquide-vapeur	3
1.1	Transition de phase liquide-vapeur	3
1.2	Equation d'état de Van der Waals	4
1.3	Isothermes de Van der Waals	5
1.4	Correction des isothermes	5
1.5	Limites du modèle de Van der Waals	6
2	Systématique des transitions de phase	6
2.1	Classification des transitions de phase	6
2.2	Alternative 1 : Approche de Landau de la transition ferromagnétique-paramagnétique	8
2.3	Alternative 1 : comportement critique et classes d'universalité	10
3	Alternative 2 : Transition ferromagnétique-paramagnétique	11
3.1	Alternative 2 : Modèle d'Ising et approximation de champ moyen	12
3.2	Alternative 2 : Prédiction de l'approche champ moyen	12
3.3	Alternative 2 : Comportement au point critique	12

Préparation

Biblio : ma fiche sur Van der Waals, champ moyen, transitions de phase, Diu 1, Diu 2, Papon : transitions de phase chap. 1 à 4, Callen, Montrouge ! Culture : [différents champ moyens](#)

Plan : il y a de la réorganisation à faire : il faut décider de ce qu'on montre (sur la fiche) et ce qu'on montre pas, ce qu'on admet, quand parler du comportement critique de L/V , avant ou après le ferro/para ?

Manip : SF6

Passage : c'est juste niveau temps, il faut se prévoir des portes de sortie

Questions : compétition énergie entropie, compressibilité isothermique du GP (calcul, signe, conséquence sur la possibilité de transition de phase), autres exemples de transition : allotropique, nématique/isotrope, nématique/smectique, ferro/paraélectrique, BKT, ordre désordre alliage binaire, transition normal/supra (température 100 K pour les cuprates) (cf. ma fiche sur Van der Waals, champ moyen, transitions de phase), relation clapeyron, ehrensfest (discontinuité de c_v et α),

Prérequis

Biblio

Introduction

L'expérience quotidienne nous rend tous familiers avec les différents états ou phases de l'eau : solide, liquide ou vapeur. Ces phases diffèrent par l'arrangement (ou l'absence d'arrangement) microscopique entre les molécules d'eau, les unes par rapport aux autres. Intérêt dans les machines thermiques.

Transition liquide-vapeur, supercritique du CO₂

Présentation On montre la vidéo : <https://youtu.be/RmaJVxafesU?t=146>. Au début, le CO₂ est sous forme de carboglace. Il fond à température ambiante dans l'enceinte fermée : c'est une première transition de phase. Il y a alors un équilibre de coexistence entre le liquide et sa vapeur saturée. L'expérimentateur augmente la température. Comme le volume de l'enceinte est constant, la pression augmente aussi. *Une partie de la phase liquide est vaporisée : la vapeur se densifie. Mais en chauffant, le liquide se dilate, ce qui explique pourquoi le niveau de liquide monte.* Au bout d'un moment, la distinction entre phase liquide et vapeur se brouille, il n'y a qu'une seule phase : la phase supercritique. Elle est trouble, ce qui caractérise des fluctuations de densité. *En refroidissant le mélange, on revient à l'équilibre liquide vapeur.*

Bonus : application du CO₂ supercritique On l'utilise pour extraire la caféine et les bactéries qui donnent de l'odeur aux bouchons de liège.

Plus généralement, les transitions de phases n'ont pas nécessairement pour conséquences un changement structural mais peuvent être associées à des propriétés nouvelles comme c'est le cas pour le ferromagnétisme où des propriétés magnétiques émergent. Historiquement la description des transitions de phase et leur classification selon des similitudes a occupé une partie importante de la physique du XX^e siècle et est encore un sujet d'actualité.

Définitions : phase et transition de phase Une phase est une région d'un système où les grandeurs intensives (ex : ρ , S_m) sont continues. *si on remplace "continu" par "homogène", on exclut les fluides en équilibre hydrostatique. Une bonne définition de la phase d'un système est « une région de l'espace des paramètres thermodynamiques du système dans lequel l'énergie libre est une fonction analytique ».* Ceci signifie que deux états d'un système sont dans la même phase s'il existe une transformation physique passant de l'un à l'autre sans qu'il y ait de changements abrupts dans les propriétés thermodynamiques. Une transition est une transformation physique d'une phase à une autre induite par la variation d'un paramètre de contrôle ($T, p, B, \dots$). *On peut préciser ces définitions, en donnant celle avec des potentiels, par la suite. Mathématiquement, non-analyticité du potentiel thermodynamique ou du paramètre d'ordre.*

Bonus : transition vitreuse Une transition se fait-elle toujours entre deux états à l'équilibre ? Non : la transition vitreuse correspond au refroidissement rapide d'un liquide vers une phase amorphe (i.e. de même structure désordonnée mais de viscosité comparable à celle d'un solide).

Cadre : corps purs Dans cette leçon, on ne considère que des corps purs

Objectif Le but de cette leçon est d'étudier la transition L/V avec une approche thermodynamique, puis de généraliser l'approche et de proposer des classifications des transitions de phases et appliquer cela sur la transition ferro/para.

1 Transition liquide-vapeur

1.1 Transition de phase liquide-vapeur

Observations expérimentales On montre le diagramme des phases de CO₂

- Lorsque deux phases sont en présence, la pression et la température ne peuvent varier indépendamment : le système se déplace sur les courbes de coexistence. La variance du système est réduite.
- Les 3 phases peuvent coexister au point triple.
- Il existe une température critique T_c et une pression critique p_c au delà desquels le fluide est monophasé : c'est la phase supercritique.

Importance des interactions En physique classique, l'interprétation des transitions de phase nécessite la prise en compte des interactions, par exemple de Van der Waals, entre les constituants. En effet le modèle du gaz parfait ne permet pas de prédire de transition de phase. *Sinon, si les particules sont indépendantes, la fonction de partition est factorisable $Z = z^N$ et du coup, pas de non analyticité de Z , donc pas de discontinuité de F ou de ses dérivées. En revanche, en mécanique quantique, la condensation de Bose-Einstein ne nécessite pas d'interactions.*

↓ *Un modèle qui prend en compte les interactions est celui de Van der Waals.*

1.2 Equation d'état de Van der Waals

Equation d'état de Van der Waals

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

où a le terme de cohésion et b le covolume molaire sont des constantes positives.

Comparaison avec le gaz parfait On remarque que le volume et la pression ont été modifiés par rapport au GP. A quoi correspondent les corrections apportées ? On pourrait présenter les corrections d'abord, puis écrire l'équation de Van der Waals.

Correction du terme de volume On abandonne désormais l'hypothèse des molécules ponctuelles et on passe à un modèle de gaz de sphères dures, de rayon r_1 . Chaque molécule du gaz est donc dans une sphère impénétrable de covolume particulaire $V_{exclu} = \frac{4}{3}\pi(2r_1)^3$. Tout le volume V du gaz n'est pas accessible par les molécules, le volume accessible réellement est diminué d'un facteur proportionnel à la quantité de matière.

Correction du terme de pression ⚡ Diu♡ PS III.C. Ce terme de correction à la pression rend compte de l'attraction entre les molécules. La pression cinétique n'est pas la pression thermodynamique dans le gaz de Van der Waals. Loin de la paroi, la pression est la pression thermodynamique P et en moyenne une particule ressent une force nulle. Proche de la paroi, une particule possède moins de voisins du côté de la paroi. Les interactions de Van der Waals étant attractives, l'attraction résultant conduit à un transfert d'impulsion réduit proches des parois, traduit par l'équilibre sur un cylindre C au voisinage de la paroi

$$\vec{F}_{paroi \rightarrow C} dt + \vec{F}_{voisins \rightarrow C} dt + d\vec{p}_{cin} = 0$$

. Ainsi, la variation de quantité de mouvement à l'impact $d\vec{p}_{cin}$ sera réduite d'un facteur proportionnel à n/V . Et pour la pression due à l'ensemble des particules, il y aura donc une réduction d'un facteur proportionnel à $(n/V)^2$. On définit alors la pression dynamique par différence :

$$P = P_{cin} + P_{dyn} = P_{cin} + a(n/V)^2$$

dans le gaz de Van der Waals. On conserve toujours

$$P_{cin}(V - nb) = nRT$$

Dans un liquide, à température égale, la pression cinétique est $\sim 10^3$ plus grande que celle d'un gaz à cause de la densité accrue de $\sim 10^3$. Cependant, la pression dynamique négative due aux interactions attractives fait que la pression totale du liquide peut être égale à la pression totale d'un gaz pour réaliser l'équilibre mécanique liquide-vapeur.

Complément : modèle champ moyen ⚡ cf. ma fiche, DIU. Pour aller plus loin, $p = \pi - N/2\partial U_0/\partial V$ où $U_0 = N/V \int_{\sigma}^{\infty} dr 4\pi r^2 u(r) = -2aN/V$ en champ moyen est le potentiel moyen subi par une particule. Le potentiel de Van der Waals est constant égal à $-U_0$: c'est un potentiel de sphère dures, pas de Lennard-Jones !

Limite gaz parfait A basse densité, en faisant $V \rightarrow \infty$, le gaz de VdW se comporte comme un GP.

Bonus : température de Boyle Mariotte Le deuxième coefficient du viriel B_2 s'annule pour une température dite température de Boyle, ou température de Boyle-Mariotte, notée T_B :

$$T_B = \frac{a}{bR} = \frac{27}{8}T_c = 3,375T_c$$

À cette température l'équation de van der Waals est au plus proche de l'équation d'état des gaz parfaits ($Z = 1$) : les forces d'attraction et de répulsion entre molécules de gaz s'y compensent exactement.

Ordres de grandeur de a et b On montre des valeurs du tableau de Pérez p31. En pratique, a et b sont reliés aux coordonnées du point critique P_c, T_c : on les mesure comme cela. Mais on peut relier $a \sim u_0 r_0^3 N_A^2$ et $b \sim N_A r_0^3$ à des quantités mesurables : volume d'une particule r_0^3 et énergie d'interaction entre particules, qui peut être estimée avec la chaleur latente de vaporisation $L = N_A u_0$ cf. ⚡ Physique statistique, Diu et al., complément III.G

↓ Qu'apporte conceptuellement le modèle de Van der Waals ?

1.3 Isothermes de Van der Waals

↗ Diu Thermo p245, Pérez p155, Diu phystat page 422

Isothermes d'un gaz de VdW On montre la courbe Diu Thermo p245 ou une sur la page wiki, ou des courbes Python. A haut volume *ie* basse densité et basse pression, on retrouve un comportement de GP, ce qui se traduit par des hyperboles.

Critère de stabilité Pour le reste du diagramme : on observe qu'en-dessous d'une certaine température T_C , $P(V)$ n'est plus une fonction monotone. Entre les points I et J (Diu Thermo), on a $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, ce qui correspond à une compressibilité isotherme négative, ce qui est caractéristique d'un système mécaniquement instable :

$$\chi_T = -(1/V)(\partial P/\partial V)_T < 0 \quad \text{instable}$$

En effet, si on augmente la pression en poussant, le système diminue de volume et la pression augmente : il est mécaniquement instable. *On aussi peut le voir avec les dérivées secondes du potentiel thermodynamique F .*

Etude graphique de la stabilité, définition de la courbe spinodale On met en évidence le point critique et la courbe spinodale. [Ecrire la définition au tableau](#). La courbe spinodale repère la limite de stabilité locale du fluide..

↓ Comment corriger l'instabilité ?

1.4 Correction des isothermes

↗ Diu-fist p422, Callen p233, Montrouge.

Interprétation de l'instabilité Lorsque le fluide est instable, une petite perturbation de l'équilibre local est amplifiée. Cela traduit que le système ne reste pas dans un état homogène et se sépare en deux phases. On va donc montrer que la coexistence entre deux phases est possible.

Construction de Maxwell C'est fait sur la fiche.

Définition : courbe binodale Le système est à la limite de stabilité globale. *Un état métastable n'est pas instable localement : c'est un minimum local de potentiel mais ce n'est pas le minimum global*

Interprétation de la métastabilité La zone d'instabilité est plus étroite que la zone de coexistence. Ainsi, entre les deux, il y a métastabilité. Entre la courbe binodale et spinodale se trouve une zone de métastabilité. C'est ce qu'on observe dans les pluies verglaçantes (eau surfondue qui gèle à l'impact), le diamant, chambres à brouillard, chambre à bulle, l'état vitreux (le verre n'est pas cristallisé, ordre local, mais globalement amorphe, c'est en fait un liquide surfondu qui coule. [On pourrait montrer une vidéo de chambre à brouillard](#).

Bonus : approche avec le potentiel F^* On considère un système "N particules de fluide" en contact avec un thermostat, la pression n'est pas fixée, mais le volume l'est. Le potentiel thermodynamique adapté est donc F^* , les paramètres de contrôles sont T, V et la variable interne libre de s'ajuster et la composition des phases $0 \leq x \leq 1$. Dans la région instable, F^* est concave. Mais la région de coexistence s'obtient en construisant l'enveloppe convexe du potentiel. Physiquement, cela revient à faire combinaison linéaire des F^* des différentes phases : donc à considérer un système diphasé. *On identifie F^* et F à l'équilibre.*

Apports du modèle de Van der Waals par rapport au GP

- interprétation des transitions de phase. Cette équation permet alors de prévoir les transitions de phase absentes du modèle du GP : c'est ce qu'on veut d'une équation qui prend en compte les interactions entre molécules. *Pour le GP, on aurait pu calculer $\chi_T \leq 0$ pour tout état.. Si $a = 0$, le gaz est toujours stable et il n'y a pas de transition. Si $b = 0$, il n'y a pas de point critique.*
- métastabilité
- existence du point critique

1.5 Limites du modèle de Van der Waals

Hypothèses L'équation de Van der Waals vient d'un modèle qui utilise ces hypothèses :

- gaz classique
- sphère dures
- modèle en champ moyen : corrélation de paires négligées

La dernière hypothèse est mise en défaut au voisinage du point critique.

Coordonnées du point critique Il y a deux paramètres libres a et b pour modéliser un gaz. Cependant, les coordonnées du point critique ont une propriété indépendante de a et b : c'est l'universalité du facteur de compressibilité au point critique

$$Z_c = P_c V_c / N k T_c = 3/8 = 0.375$$

. On peut préparer les calculs sur diapo. On compare au gaz réel avec un tableau de valeurs.

Exposants critiques Les exposants critiques ne sont pas les bons. Cela est dû au fait qu'on néglige les corrélations de paire.

Exposant	Données expérimentales	Modèle de Van der Waals
β	0.31-0.38	1/2
γ	1.25-1.38	1

Détente de Joule Δ ma fiche. La détente de Joule est isoénergétique $\Delta U = 0$. Un gaz parfait garde sa température. Le calcul montre qu'un gaz de Van der Waals refroidit. Mais l'hélium s'échauffe. Il n'est pas bien décrit par l'équation de Van der Waals.

Limites Au point critique, le modèle de Van der Waals perd sa pertinence

- Le point critique est mal représenté (cf. fiche)
- Les exposants critiques ne sont pas les bons car les corrélations de paires sont négligées.
- L'évolution de la température lors d'une détente de Joule/Joule-Thompson est mal prédite.

Opalescence critique On remonte une vidéo. On voit qu'il y a des fluctuations/corrélations. Cela est d'ailleurs à relier au phénomène d'opalescence critique, qui se produit lorsque la longueur de corrélation devient aussi grande que la longueur d'onde de la lumière visible. Le modèle de Van der Waals ne prend pas en compte ces corrélations.

2 Systématique des transitions de phase

2.1 Classification des transitions de phase

Classification de Ehrenfest L'ordre de la transition est l'ordre le plus bas de la dérivée du potentiel thermodynamique $G(T, p, X)$ qui présente une discontinuité.

Définition : phase Une bonne définition de la phase d'un système est « une région de l'espace des paramètres thermodynamiques du système dans lequel l'énergie libre est une fonction analytique ». Ceci signifie que deux états d'un système sont dans la même phase s'il existe une transformation physique passant de l'un à l'autre sans qu'il y ait de changements abrupts dans les propriétés thermodynamiques.

Application à la transition liquide-vapeur Le volume molaire est discontinu à la transition, donc la dérivée première $\partial G / \partial P)_T$ est discontinue, sauf au point critique.

| La transition liquide-vapeur est d'ordre 1 au sens de Ehrenfest pour $T < T_c$ et d'ordre 2 pour $T = T_c$



. On constate un fait expérimental : il faut apporter de l'énergie pour effectuer le changement d'état. **Projeter la définition, c'est un rappel.** La chaleur latente de changement d'état est énergie échangée par un système physique au cours d'une transformation isotherme. Elle est (immédiatement) reliée à la différence d'entropie entre les deux phases. On appelle chaleur latente la grandeur $L(T) = T\Delta S$. *en le retrouvant avec $\delta Q = TdS$ sur un chemin réversible.* Sauf au point critique, où la transition est d'ordre 2, l'entropie molaire est discontinue à la transition tout comme le volume molaire, qui sont respectivement les dérivées de l'enthalpie libre par rapport à la température et la pression.

Au sens de Ehrenfest, la transition L/V est d'ordre 1 à $T < T_c$ et d'ordre 2 à $T = T_c$.

Bonus : formule de Clapeyron Elle a son intérêt pour les machines thermiques, mais aussi en chimie, avec l'évaporateur rotatif, ou en montagne, où l'eau bout à moins de 100°C et donc les temps de cuisson sont allongés, ou à l'inverse les cocottes minutes sous pression.

Critique de la classification d'Ehrenfest La non-analyticité de G fait apparaître des singularités plus complexes qu'une discontinuité de dérivée. Exemple : dans la transition ferro-para, $-M\mu_0 = \partial G/\partial H)_T$ est le paramètre d'ordre,

Paramètre d'ordre et classification de Landau En remarquant que les transitions de phases s'accompagnent d'un changement de symétrie (un gaz : symétrie, sphérique ; se change en solide cristallin ; de symétrie beaucoup plus restreinte), Landau a introduit la notion de paramètre d'ordre qui est une grandeur caractéristique du système et qui rend compte de ce changement de symétrie. C'est une grandeur qui est nulle dans la phase la plus symétrique (le plus souvent à haute température) et différente de zéro dans l'autre. La notion de paramètre d'ordre permet de classer les transitions de la manière suivante :

- Si aucune des deux phases n'est plus symétrique que l'autre, alors on ne peut pas définir de notion de paramètre d'ordre. (ex : liquide-vapeur). La transition de phase est alors du premier ordre. Si, on peut alors on peut définir un paramètre d'ordre η et qu'il est discontinu au point de transition, la transition est d'ordre 1 (ex ; liquide isotrope-liquide nématique).
- Si au contraire le paramètre d'ordre est continu au point de transition, la transition est du second ordre (ex : ferro-para)

Prenons quelques exemples et voyant ce en quoi ce classement est différent de celui d'Ehrenfest.

Application à la transition liquide-solide Lors de la transition liquide-solide, le paramètre d'ordre passe d'une valeur nulle dans la phase désordonnée (liquide) à une valeur non nulle dans la phase dite ordonnée (solide). On se retrouve donc dans une transition du premier ordre comme dans le cas d'Ehrenfest.

Critique de la classification de Landau : application à la transition liquide-vapeur Strictement parlant, il n'existe donc pas de paramètre d'ordre pour la transition liquide-gaz. On se trouve dans le premier cas, et on retrouve une fois de plus une transition du premier ordre au sens d'Ehrenfest. Pour la transition L/V pour toute température et pression, on introduit le paramètre d'ordre $\eta = \rho - \rho_c$. Ainsi, en dessous du point critique, η est discontinu et on a un ordre 1. Au niveau du point critique, η est continu et on a un ordre 2.

Différences entre les transitions du 1er ordre, 2e ordre Pour une transition du premier ordre, à (T, P) fixé, $G(T, P, x)$ peut avoir plusieurs minima en x_A et x_B : une phase est stable et l'autre métastable (ex : phase vapeur et phase liquide sont des états d'équilibre). Pour les transitions du second ordre, $G(T, P, x)$ a un seul minimum (il n'y a qu'une seule valeur de $|M|$ possible). Ainsi, les transitions du premier ordre : (i) présentent la possibilité de coexistence des deux phases (deux solutions stables à (P, T)). Pour les ordres supérieurs, comme la transition ferro-para, on ne peut pas avoir deux phases stables au même point : soit la solution stable est ferro $T < T_c$, soit c'est la para $T > T_c$. (ii) la possibilité de métastabilité caractéristique du premier ordre. De plus, l'existence de chaleur latente de transition indique une transition d'ordre 1, mais la réciproque n'est pas vraie. Par exemple, pour la transition ferro/ferro à $T < T_c$, lorsque H change de signe, M passe brutalement d'une valeur finie à son opposé. $-\mu_0 M = \partial G/\partial H)_T$ est discontinu mais la dérivée par rapport à la température $\partial G/\partial T)_P$ est continue puisque l'entropie est la même par symétrie des phases, donc la transition est d'ordre 1 mais la chaleur latente est nulle $\Delta H = 0$.

Apport de Landau : (non)-existence d'un point critique Une propriété importante des transitions avec paramètre d'ordre, dans la théorie de Landau, est que comme la symétrie est soit présente soit absente. Ainsi, il n'est pas possible de passer continument de la phase désordonnée à la phase ordonnée. En particulier, une ligne de transition solide-liquide ne peut pas se terminer par un point critique. C'est une prédiction qui n'existait pas dans la classification d'Ehrenfest.

Dans le cas d'une transition liquide-gaz, au contraire, la phase de haute température (le gaz) et la phase de basse température (le liquide) possèdent toutes les mêmes symétries. Du fait de l'absence de brisure de symétrie dans la

transition liquide-gaz, il est possible de passer continûment de l'un de ces états de la matière à l'autre. C'est pourquoi la ligne de transition liquide gaz se termine par un point critique. Il est possible de passer continûment de l'état liquide à l'état gazeux par un chemin thermodynamique qui contourne ce point critique. On considère donc l'état gazeux et l'état liquide du point de vue de la symétrie comme un même état de la matière, l'état fluide.

Point de vue actuel A toute transition, on associe un paramètre qui caractérise la transition. *Ce n'est pas toujours un paramètre d'ordre qui caractérise une symétrie, cela peut être une longueur de corrélation, $\rho - \rho_c$ pour la transition liquide-vapeur.*

Liste de transitions Dans le cadre de la transition ferro/para, la phase paramagnétique présente une symétrie plus élevée que la phase ferromagnétique. On peut donc définir un paramètre d'ordre et on choisit naturellement $\eta = M$ puisque c'est la grandeur physique qui change au cours de la transition de phase. Pour le classer selon Landau, il faut donc voir si M est continu ou non au passage de T_c .

Bonus : transitions et paramètres d'ordre Pour la culture, liste de paramètre d'ordre :

- Transition gaz/liquide : la masse volumique.
- Transition normal/supra : densité de paires de Cooper, ordre 2 au sens de Ehrenfest (discontinuité de c_v).
- Transition nématique (d'un cristal liquide) / liquide isomorphe : le directeur (ou le tenseur diélectrique) dont dépend l'ordre d'orientation.
- Transition cholestérique/colonnaire (d'un cristal liquide lyotrope) : la concentration dans le solvant dont dépend l'ordre de position (avec un ordre d'orientation invariant).
- Transition nématique/smectique (d'un cristal liquide thermotrope) : la température dont dépend l'ordre de position (avec un ordre d'orientation invariant).
- Transition ordre/désordre (par exemple dans un alliage solide) : la probabilité/proportion d'occupation de présence sur un type de site cristallographique donné.
- Transition ferromagnétique/paramagnétique : l'aimantation.
- Transition conducteur/isolant (dans un semi-conducteur) : la charge électrique.
- Transition ferroélectrique/paraélectrique : le moment dipolaire.

Bonus : classification de Ginzburg avec la longueur de corrélation.

2.2 Alternative 1 : Approche de Landau de la transition ferromagnétique-paramagnétique

Problème et phénoménologie Il existe des matériaux dits ferromagnétiques, qui possèdent une aimantation permanente $\vec{M}$. Ex : Fe, Ni, Co. Au delà d'une certaine température T_c , la température de Curie, ou point de Curie, le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau est alors dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique.

Expérience du clou chauffé

On montre la vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=dtmgpy8gxao>. On place une aiguille en fer qui peut osciller dans un plan vertical et un aimant permanent en U. A température ambiante, le fer possède est ferromagnétique, il est attiré par l'aimant. En chauffant le fer au bec bunsen, il devient paramagnétique et est moins attiré par l'aimant. Lorsqu'il redroidit, il redevient ferromagnétique.

Cette transition de phase est réversible, le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie. En revanche il a perdu son ancienne aimantation, même s'il peut être aimanté à nouveau.

On considère donc un milieu ferromagnétique possédant une aimantation uniforme. *Les résultats obtenus ensuite ne sont valables que pour un domaine de Weiss. Un ferromagnétique a en général une aimantation nulle à l'échelle macroscopique parce que la direction de l'aimantation varie d'un domaine à l'autre.* On s'intéresse à $M \equiv |\vec{M}|$.

Matériau ferromagnétique	T_c (K)
Fer α	1043
Cobalt	1 388
Nickel	627

On étudie leur comportement pour des températures voisines de la température de Curie.

Approche de Landau L'approche de Landau consiste à postuler que l'énergie libre de l'unité de volume pouvait s'écrire comme un développement en puissances du paramètre d'ordre M au voisinage de la température critique T_C , respectant les symétries du système :

$$f^*(T_0, M) = f_0(T_0) + \frac{1}{2}a(T_0 - T_C)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$$

a et b étant deux constantes positives. En fait, la théorie de Landau a une portée bien plus générale, et concerne toutes les transitions pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre, c'est-à-dire une variable thermodynamique permettant de caractériser le degré de symétrie ou d'ordre du système dans chaque phase, et de les distinguer. Pour nous, l'aimantation spontanée joue le rôle de paramètre d'ordre. En l'absence de champ extérieur, deux états d'aimantations opposées étant équivalents, ce développement ne présente aucune puissance impaire de M . On se restreint à l'ordre le plus bas en M .

Démarche On trace au tableau ou sur Python/Geogebra l'allure des variations de f en fonction de M pour $T < T_C$ et pour $T > T_C$.

- les paramètres extérieurs sont : la température T_0
- le potentiel thermodynamique adapté est f^*
- la variable interne libre de s'ajuster est M

L'objectif est de calculer $M(T_0)$ et de voir si ce modèle simpliste prédit une transition de phase

Résolution : approche graphique On dessine les allures de f^* en fonction de M pour différents T_0 . On en déduit graphiquement l'aimantation spontanée en regardant le minimum de la courbe. Le signe de b doit être positif sinon $M \rightarrow \infty$ est la solution, ce qui n'est pas physique.

- Pour $T \geq T_C$: l'énergie libre ne présente qu'un extremum, qui est un minimum, en $M = 0$. C'est donc l'état d'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est stable, mais on ne discute pas de stabilité ici. L'aimantation spontanée est donc nulle. C'est l'état paramagnétique.
- Pour $T < T_C$. L'énergie libre présente au contraire un maximum local en $M = 0$ l'état d'aimantation nulle est donc instable. L'énergie libre présente maintenant deux minima correspondant à des états d'aimantations opposées, non nulles ; ces deux états donnent d'ailleurs la même valeur minimale de l'énergie libre, ce qui montre qu'ils sont équivalents.

Résolution par le calcul Calculons explicitement $M_s(T)$ pour $T < T_C$ pour cela, annulons la dérivée de f^* par rapport à l'aimantation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)_{T_0} = a(T - T_C)M + bM^3 = 0$$

Cette équation admet trois solutions : $\begin{cases} M = 0 \\ M = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} \end{cases}$ Les deux solutions non nulles ne sont définies que pour $T < T_C$ et nous venons de voir qu'elles correspondaient à un minimum de f . La solution nulle est, elle, toujours définie et correspond à un minimum de f si $T \geq T_C$, à un maximum sinon.

Conclusion

L'aimantation spontanée est nulle pour $T \geq T_C$. Elle est donnée par :

$$M_s(T_0) = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} \text{ pour } T < T_C$$

On a obtenu une bifurcation fourche : on fait un dessin et donc la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique.

Compétition énergie-entropie On peut expliquer l'existence de la transition de phase comme compétition entre agitation thermique/entropie (désordre) et stabilité énergétique, dans $F = U - TS$.

Limites de l'approche de Landau L'approche de Landau fournit de bonnes estimations qualitatives mais le comportement de $M(T)$ au voisinage de la transition n'est pas le bon (cf. exposants critique).

2.3 Alternative 1 : comportement critique et classes d'universalité

⚡ Callen, ch 10 ⚡ Diu phystat p449.

Exposant critique pour la transition ferro/para Avec l'expression trouvée, on a obtenu

$$M_s \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\frac{1}{2}}$$

L'exposant critique β vaut donc $\beta = \frac{1}{2}$ dans la théorie de Landau.

Bonus : entropie volumique et chaleur latente L'identité thermodynamique relative à l'énergie libre s'écrit :

$$df = -sdT + B_{\text{ext}}dM$$

Par conséquent $s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_M$, ce qui donne :

$$\begin{cases} s(T \geq T_C) = -f'_0(T) \\ s(T < T_C) = -f'_0(T) - \frac{a}{2}M_S^2(T < T_C) = -f'_0(T) - \frac{a^2}{2b}(T_C - T) \end{cases}$$

On constate que l'état ferromagnétique ($T < T_c$) est caractérisé par une entropie inférieure à celle de l'état paramagnétique ($T > T_c$). C'est en accord avec le fait que l'état ferromagnétique est un état ordonné, contrairement à l'état paramagnétique qui est, lui, un état désordonné. À la transition $T = T_c$, il y a continuité de l'entropie volumique s : on parle de transition de phase sans chaleur latentes), les dérivées premières du potentiel thermodynamique (en l'occurrence l'énergie libre) sont continues.

La transition para-ferromagnétique est une transition de phase d'ordre deux (en champ nul ?)

Bonus : discontinuité de capacité thermique Avec

$$C_0 = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{B_{\text{ext}}=0}$$

on montre qu'il y a discontinuité de chaleur latente à la transition. On trouve :

$$\begin{cases} C_0(T; T_C) = -T f''_0(T) \\ C_0(T < T_C) = -T f''_0(T) + \frac{a^2}{2b}T \end{cases}$$

C_0 subit donc une discontinuité à T_C et le saut de capacité thermique à la transition para-ferromagnétique vaut :

$$\Delta C_0(T_C) = \frac{a^2}{2b}T$$

Bonus : susceptibilité magnétique en champ nul Appliquons les deux principes de la thermodynamique à l'unité de volume, en supposant T et B_{ext} constants. Les seules évolutions possibles d'un état (i) vers un état (f) sont telles que :

$$\begin{cases} u(f) - u(i) = w_{\text{mag}} + q = B_{\text{ext}}[M(f) - M(i)] + q \\ \text{et} \\ s(f) - s(i) \geq \frac{q}{T} \end{cases} \quad (2)$$

donc

$$\Delta[u - Ts - B_{\text{ext}}M] \leq 0 \quad (3)$$

Le potentiel thermodynamique sur lequel nous allons raisonner est donc l'enthalpie libre magnétique volumique :

$$g(T, B_{\text{ext}}; M) = f(T; M) - MB_{\text{ext}}$$

À l'équilibre thermodynamique, g est minimale par rapport à la variable interne M :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial M} \right)_{T, B_{\text{ext}}} = 0 = a(T - T_C)M + bM^3 = B_{\text{ext}}$$

soit :

$$B_{ext} = a(T - T_C)M + bM^3$$

Pour $T = T_c$, l'équation d'équilibre trouvée ci-dessus donne :

$$M \propto B_{ext}^{1/3}$$

Pour $T \rightarrow T_c^+$, le milieu n'est plus ferromagnétique ; si, de plus, le champ extérieur tend vers zéro, l'aimantation M tend vers zéro. En négligeant le terme cubique dans l'équation d'équilibre, on obtient

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}} \right)_{T, B_{ext} \rightarrow 0} = \frac{M}{B_{ext}} \propto \frac{1}{T - T_C}$$

L'exposant γ vaut :

$$\boxed{\gamma = -1}$$

Il s'agit d'une loi de Curie-Weiss. Le coefficient calculé est, à un facteur μ_0 près, la susceptibilité du milieu.

Pour $T \rightarrow T_c^+$, en dérivant l'équation d'équilibre par rapport à M , on obtient :

$$\left(\frac{\partial B_{ext}}{\partial M} \right)_T = a(T - T_C) + 3bM^2$$

Au voisinage de T_C , si le champ extérieur tend vers zéro, l'aimantation tend vers l'aimantation spontanée donnée par

$$M_s = \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)}$$

En reinjectant cette expression dans l'équation d'équilibre, on obtient : Par conséquent :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B_{ext}} \right)_{T, B_{ext} \rightarrow \delta} \propto \frac{1}{T_C - T}$$

L'exposant critique γ' vaut donc également

$$\boxed{\gamma' = -1}$$

Susceptibilité magnétique Définition, ODG :

Comparaison avec l'expérience ➤ Diu PS, p466!!!

Comparaison expérience - champ moyen [Donner des valeurs expérimentales](#)

Bonus : relations entre exposants critiques Les exposants critiques vérifient des relations entre eux, données par des lois d'invariance d'échelle. On pose l'hypothèse fondamentale : la longueur de corrélation $\xi(T, H)$ (qui diverge à la transition) dépend des paramètres du système et alors $G(T, H)$ dépend que de ξ à la transition : $G(\xi(T, H))$, ce qui donne des relations entre exposants critiques.

Bonus : performance du champ moyen en fonction de la dimension Le CM prédit une transition de phase en Ising 1D alors qu'il n'y en a pas : la fonction de partition est calculable explicitement et est analytique. Les fluctuations et corrélations sont non-négligeables ! Les exposants du CM deviennent exacts pour le modèle d'Ising en dimension supérieure à 4.

Bonus : autres méthodes d'étude (i) méthodes dérivées du champ moyen, en considérant des groupes de particule (ii) méthodes de perturbation : on développe le potentiel en puissance de paramètres physique. ex : $1/T$ à haute température (iii) méthodes numériques (iv) méthode du groupe de renormalisation : calculer la fonction de partition par étapes successives. A chaque étape, on fait une resommation partielle par bloc de spins, avec un hamiltonien "renormalisé".

3 Alternative 2 : Transition ferromagnétique-paramagnétique

[Voir LP ferro para champ moyen](#)

3.1 Alternative 2 : Modèle d'Ising et approximation de champ moyen

Position du problème, phénoménologie Dans un matériau ferromagnétique, la température de Curie, ou point de Curie, est la température T_c à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. **ODG:** aimantation max, susceptibilité

Expérience du clou chauffé

On montre la vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=dtmgpy8gxao>. On place une aiguille en fer qui peut osciller dans un plan vertical et un aimant permanent en U. A température ambiante, le fer possède est ferromagnétique, il est attiré par l'aimant. En chauffant le fer au bec bunsen, il devient paramagnétique et est moins attiré par l'aimant. Lorsqu'il redroidit, il redevient ferromagnétique.

Cette transition de phase est réversible, le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie. En revanche il a perdu son ancienne aimantation, même s'il peut être aimanté à nouveau.

Diagramme des phases Phase à haute/basse température. Donner le diagramme de bifurcation. **ODG:** Température de Curie Δ Diu phystat p446.

Hamiltonien Interaction d'échange qui favorise l'alignement des spins, forme du Hamiltonien.

3.2 Alternative 2 : Prédiction de l'approche champ moyen

Ordre de la transition Entropie : continue à la transition : pas de chaleur latente comme dans le cas liquide-gaz ! La théorie de champ moléculaire de Weiss a permis de montrer que la transition ferromagnétique-paramagnétique est une transition d'ordre 2 : la dérivée première de l'énergie libre par rapport au champ magnétique appliqué est l'aimantation, la dérivée seconde est la susceptibilité magnétique et celle-ci change de manière discontinue à la température de Curie. On peut aussi noter que cette transition ferromagnétique-paramagnétique s'accompagne d'une brisure spontanée de symétrie. En effet, l'aimantation est nulle dans la phase la plus symétrique (paramagnétique) et est non nulle dans la phase la moins symétrique (ferromagnétique) dans laquelle la direction de l'aimantation indique un axe de symétrie privilégié. Lors d'une telle transition on passe d'une phase à l'autre sans que les deux phases coexistent jamais, l'entropie des deux phases tend vers la même valeur lorsque T tend vers T_c . Aucune chaleur latente de transformation n'est associée.

3.3 Alternative 2 : Comportement au point critique

Susceptibilité Définition, **ODG:** .

Comparaison avec l'expérience Δ Diu PS, p466!!!

Les résultats obtenus ensuite ne sont valables que pour un domaine de Weiss. Un ferromagnétique a en général une aimantation nulle à l'échelle macroscopique parce que la direction de l'aimantation varie d'un domaine à l'autre.

Conclusion

Ouverture : Classes d'universalité. 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. Δ Diu thermo p659 Le grand intérêt des exposants critiques est qu'ils ne dépendent que de propriétés très générales des systèmes et non du détail des interactions. Ainsi, pour les systèmes ayant des interactions à courte portée, comme les liquides ou les matériaux ferromagnétiques, les exposants critiques ne dépendent que de la dimensionalité spatiale d du système et de celle du paramètre d'ordre n . Ce sont donc d'excellentes quantités pour caractériser un système au voisinage du point critique et pour tester la validité des modèles. On dit qu'ils obéissent à des lois d'universalité car ils permettent de définir des classes qui englobent des transitions de phase qui peuvent paraître à première vue très différentes.

Ouverture : autres transitions, généralisation de l'approche de Landau supra/normal en Ginzburg Landau

Compléments/Questions

Compléments

Compétition énergie-entropie Dans un réseau de spin 1D, il est toujours avantageux d'être désordonné (à la limite thermo). Regarder les situation avec $F=U-TS$, U borné pour un système de spins.

Transition dans un alliage binaire ➤ Diu PS. Le hamiltonien peut se réarranger en celui du modèle d'Ising.

- Allure de la courbe de coexistence S/V ? Pourquoi doit-elle passer par l'origine? Voir Diu-thermo pour les calculs et les graphes de l'équilibre de sublimation. Une application : les imprimantes à sublimation thermique. Par ailleurs, un raisonnement microscopique simple permet de voir qu'un gaz ne peut pas exister à T nulle et P non nulle. De même, un solide ne peut exister à P nulle et T non nulle. La courbe passe donc forcément par $(0,0)$. L'exception est l'hélium liquide (cf diagramme dans Pérez ch17). Un autre argument est le 3e principe : S et ses dérivées doivent être nulles.
- Où se forment les premières bulles si on fait bouillir de l'eau dans un four? A partir de quelle température l'eau s'évapore dans l'atmosphère? Pourquoi étendre son linge, et pourquoi au soleil? Les volcans de la dorsale océanique peut-ils faire bouillir l'eau des océans? A la surface. N'importe quelle température. cinétique d'évaporation d'ordre 1 proportionnelle à la surface et à la différence entre pression partielle et pression saturante, cette dernière augmentant avec T . L'eau des océans devient supercritique à quelques km de profondeur et ne peut donc plus vaporiser.
- Quel est le rôle joué par F dans la transition L/V ? Que vaut la compressibilité du mélange L/V ? f est une fonction qui doit être convexe par rapport à v . L'égalité des potentiel chimique permet aussi de trouver les volumes molaires des deux à partir de la courbe de f en fonction du volume : il faut tracer la double-tangente des deux minimums (cf Diu-fist). La compressibilité du fluide en équilibre L/V est infinie! Elle est seulement définie, et très différente, de part-et- d'autre de la transition.
- Existe-t-il d'autres classifications des transitions de phase, sont-elles cohérentes? La classification de Landau : paramètre d'ordre continue pour une transition du 2ème ordre. Rien à voir avec la classification d'Ehrenfest. Classification de Ghinzburg et groupes de renormalisation : critères similaires sur la longueur de corrélation, encore rien à voir avec les autres classifications.
- Peut-on définir un paramètre d'ordre pour toute transition? Quel est le paramètre d'ordre pour les autres transitions évoquées? Pas forcément, la transition L/V n'admet pas de paramètre d'ordre (pas de brisure de symétrie). Densité pour la transition S/L .
- Peut-on avoir une transition ferro/para pour une chaîne spin à une dimension? Non. L'approche champ moyen montre pourtant qu'il peut y avoir transition quelle que soit la dimensionalité. Sauf qu'à une dimension, on peut calculer exactement l'aimantation à partir du hamiltonien d'Ising, voir Goldenfeld.
- Paramètre d'ordre dans la transition normal-supra : densité de paires de Cooper.
- On utilise l'entropie molaire, et on la dit intensive; pourtant quand on mélange deux systèmes identiques on sait qu'il apparaît une entropie de mélange : comment expliquer? Interprétation avec la théorie de l'information. Initialement, 1 gaz dans chaque boîte, si on met en communication, quand on tire au hasard une particule on sait pas sur qui on va tomber.
- Quelles est la propriété fondamentale d'un potentiel thermodynamique autre que minimal à l'équilibre? Egale à la fonction thermodynamique correspondante à l'équilibre ou travail maximal récupérable.
- Quand est-ce que l'oiseau buveur va s'arrêter de boire? Un état métastable est-il un état instable?
- Diagramme de phases de l'hélium? pas de solide à basse pression!
- Une transition se fait-elle toujours entre deux états à l'équilibre? Non : la transition vitreuse correspond au refroidissement rapide d'un liquide vers une phase amorphe (i.e. de même structure désordonnée mais de viscosité comparable à celle d'un solide).
- S'agit-il d'un diagramme de Clapeyron? Le diagramme de Clapeyron est (p, v) avec v le volume molaire; le diagramme de Watt est (p, V) avec V le volume
- Quelle est la température critique de l'eau? $T_c = 374$ Celsius
- Détailler la construction de la bitangente.

- Une transition de phase nécessite-t-elle la présence d'interactions? En classique oui, en quantique non. La condensation de Bose Einstein correspond à la condensation d'un gaz parfait de bosons dans l'état fondamental. Le paramètre d'ordre est la population N_0 du niveau fondamental. Elle possède certaines caractéristiques d'une transition du 3e ordre au sens d'Ehrenfest.
- Qu'est ce que la supraconductivité? La formation de paires de Cooper à basse température (vers 100K pour certains cuprates) induit l'annulation de la résistivité et l'expulsion des lignes de champ magnétique (effet Meissner). Le paramètre d'ordre est complexe (fonction d'onde ψ des paires de Cooper). Un supraconducteur est un diamagnétique parfait ($\chi = -1$).
- Connaissez-vous une transition avec paramètre d'ordre discontinue à la transition? La transition liquide isotrope-liquide nématique. Une phase nématique est un liquide dont les molécules s'orientent toutes dans une direction privilégiée.
- Qu'est ce que les relations de Clapeyron et d'Ehrenfest? Voir Thermo.
- Connaissez-vous une transition d'ordre infini? La transition de Kosterlitz-Thouless.
- Quelle est la nature du couplage entre spins dans le modèle d'Ising? Il s'agit de l'interaction d'échange, qui est issue du principe d'exclusion de Pauli et de la répulsion Coulombienne.
- Dans le diagramme de phase (P,T) de l'eau, la délimitation liquide-solide passe-t-elle par zéro? Pourquoi? Elle passe par zéro, avec une tangente horizontale. C'est une conséquence du troisième principe de la thermodynamique.
- Comment en pratique (c'est-à-dire avec quelles sondes) peut-on détecter ou suivre une transition de phase? Avec la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique (adapté pour des transitions d'ordre 2), et avec la dilatation thermique en utilisant une jauge de contrainte (si la transition est d'ordre 1).
- Où les transitions de phase sont-elles utilisées en pratique? Il y a de nombreux exemples avec les machines thermiques. Comme la transition de phase s'accompagne d'un transfert d'énergie important, les fluides circulant entre sources chaude et froide dans les machines dithermes peuvent être des fluides à changement d'état (cf. BUP 832 sur le réfrigérateur).
- À quel champ est lié l'aimantation M ? L'aimantation est liée au champ H par la susceptibilité magnétique χ_m . Pour les matériaux ferromagnétiques, χ_m est positive et grande (de l'ordre de 10^3). Pour les paramagnétiques, elle est positive et faible (de l'ordre de 1).
- La nature de la transition de phase peut-elle changer en fonction de paramètres extérieurs? (ordre 1 devenir ordre 2 et inversement?) Oui. Dans la transition ferro-para, la solution de l'équation d'autocohérence $M = 0$ passe d'un minimum global à un maximum local, changeant l'ordre de la transition de phase.
- Existe-t-il un modèle microscopique qui permet de "comprendre" pourquoi ferro-para et liquide-gaz se ressemblent beaucoup? Le modèle de gaz sur réseau (DGLR).