

# LP-41-Transition de phases. Applications.

Maud Viallet & Guillaume Deplus

24 mars 2022

## Bibliographie

- ↗ **Cours d'hervé Lemonnier**, Courbe spinodale/binodale et stabilité d'un système thermodynamique
- ↗ **Physique des transitions de phases. Concepts et applications.** Papon ♡ ♡ ♡ ♡
- ↗ thèse-liquide/vapeur
- ↗ Transition de Landau
- ↗ Phénomènes collectifs complexes
- ↗ LP Pascal Wang
- ↗ **Transitions de phase**, Eric Brillaux

## Pré-requis

- Milieux magnétiques
- Premier et second principe de la thermodynamique
- Equation des gaz parfaits et gaz de Van der Waals
- Ensemble canonique

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Transition liquide-vapeur</b>	<b>2</b>
1.1	Résultats expérimentaux . . . . .	2
1.2	Critère de stabilité . . . . .	3
1.3	Correction des isothermes . . . . .	3
1.4	Classification d'Ehrenfest . . . . .	4
1.5	Applications . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Transition paramagnétique ferromagnétique</b>	<b>5</b>
2.1	Faits expérimentaux . . . . .	5
2.2	Description microscopique . . . . .	5
2.3	Approche énergétique . . . . .	6
2.4	Applications : le paléomagnétisme . . . . .	7

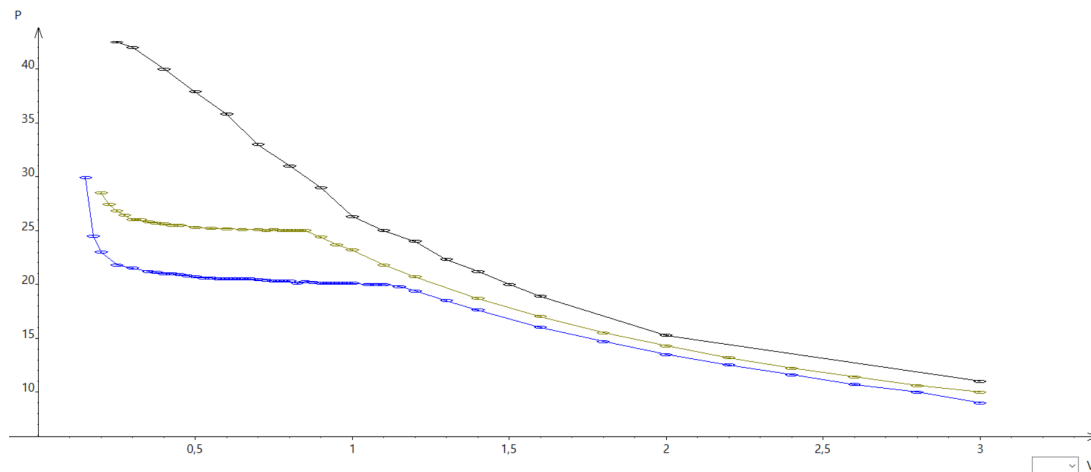


FIGURE 1 – Isotherme du  $SF_6$  (en noir  $T = 46^\circ C$ , en vert  $T = 26^\circ C$  et en bleu  $T = 18^\circ C$ ).

## Introduction

Il existe différents états dans la matière notamment l'état solide, liquide et gazeux qui sont les plus communément connus. L'objectif de cette leçon est de s'intéresser aux passages d'une phase à l'autre. Commençons par définir une phase et une transition :

- Une **phase** est une région de l'espace où les grandeurs intensives sont continues ( $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ , etc.)
- Une **transition** est une transformation physique d'une phase à une autre induite par une variation d'un paramètre de contrôle ( $T$ ,  $P$ ,  $B$ , etc.).

**Pourquoi s'y intéresse-t-on ?** Elles mettent en jeu notamment des transferts énergétiques importants : on peut évoquer la transition liquide-vapeur de l'eau pour refroidir les centrales nucléaires. Les transitions de phase font aussi l'objet de l'apparition de nouvelles propriétés physiques comme on pourra le voir avec l'exemple des transitions paramagnétique/ferromagnétique.

### But

L'objectif de cette leçon est de modéliser certaines transitions de phase afin de prédire leurs comportements à partir des propriétés physiques du système. Nous étudierons la transition liquide/vapeur par une approche thermodynamique classique puis la transition paramagnétique/ferromagnétique à l'aide de la physique statistique. Le but final est de pouvoir dégager une classification des transitions de phase.

## 1 Transition liquide-vapeur

On peut faire une petite introduction avec la [vidéo](#). On y voit la transition de gaz à liquide. On peut suivre cette évolution en regardant les isothermes  $P(V)$ , ce qui correspond à la fonction d'état. On fait d'abord un constat expérimental avec les isothermes du  $SF_6$  dans le diagramme  $(P,V)$  (FIGURE 1) obtenue lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. On trace pendant la préparation 3 isothermes. Il faut faire attention car proche du point critique ( $T_c = 45,5^\circ C$ ,  $P_c = 37 \text{ bar}$ ) on ne voit plus très bien le palier.

### 1.1 Résultats expérimentaux

On considère un système fermé constitué d'un corps pur. Il y a une distinction à faire entre deux régimes. Si la température est assez grande, il n'y a pas de palier. Il faut se donner une équation d'état pour essayer de décrire notre système. On peut essayer la loi des gaz parfaits. (FIGURE 2).

La pression est une fonction strictement décroissante du volume molaire, ce qui ne correspond pas aux observations expérimentales. C'est dû au fait que l'on ne considère pas d'interactions entre les molécules. On peut donc prendre le modèle de Van Der Waals :

$$\left(P + a\frac{1}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

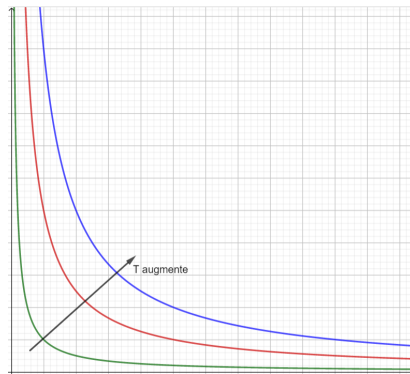


FIGURE 2 – Diagramme (P,V) des gaz parfaits pour plusieurs isothermes.

avec  $b$  le covolume exclu due au volume occupé par les autres particules dans le système qui ne sont plus assimilées à des particules ponctuelles;  $a\frac{1}{v^2}$  qui modèle les interactions attractives. Quand on essaie de tracer les isothermes, on a une distinction à faire :

- $T > T_c$  pression décroissante du volume molaire
- $T < T_C$  : pression décroissance puis croissante et enfin décroissante

On ne retrouve toujours pas le plateau observé expérimentalement. Pour expliquer le plateau, il bien comprendre que Van Der Waals est étudié quand on considère un système monophasique, ce qui n'est pas le cas lors des transitions de phases. Pour mieux comprendre, on va s'intéresser aux critères de stabilité d'un système monophasique.

## 1.2 Critère de stabilité

On se sert de l'entropie  $S = S(T, V, N)$  qui est concave vis à vis du volume :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0 \quad (2)$$

Donc par définition de la pression comme :

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (3)$$

On obtient le critère de stabilité suivant :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T < 0 \quad (4)$$

On comprend donc que la portion de courbe pour laquelle la pression croît indique qu'un système monophasé n'est pas stable : l'équation de Van der Waals prévoit donc une transition de phase.

## 1.3 Correction des isothermes

On travaille avec un système à l'équilibre : **mécanique, thermique et chimique**. Quand on a un système diphasé monovariant, à température fixée, la pression est fixée : on peut donc corriger les isothermes. La relation de Maxwell nous permet de placer le pallier. (On peut refaire la démo au tableau  $\blacktriangleleft$  **Cours d'hervé Lemonnier, p.34** (, il faut partir de l'égalité de l'enthalpie libre molaire et prendre en compte les différents équilibres évoqués précédemment.)

$$\int_{v_l^{sat}(T)}^{v_v^{sat}(T)} P^{sat}(T) - p \, dV = 0 \quad (5)$$

Cette équation permet de placer le plateau de telle sorte que les aires en dessous et au dessus de la courbe soient égales (aires A et B sur FIGURE 3). On remarque que le long d'une isotherme, le couple (P,V) remplit les conditions de stabilité provenant de l'entropie tout en étant au niveau du pallier que l'on retrouve expérimentalement. Il s'agit de couple (P,V) pour lesquels on a un système qui est métastable (exemple de la surfusion de la glace,  $\blacktriangleleft$  Papon, p.131). On en parle pas forcément lors de l'oral mais on peut voir les courbes spinodales (limite de stabilité locale, pointillés faibles) et binodales (limite stabilité globale, longs pointillés) avec cette construction.

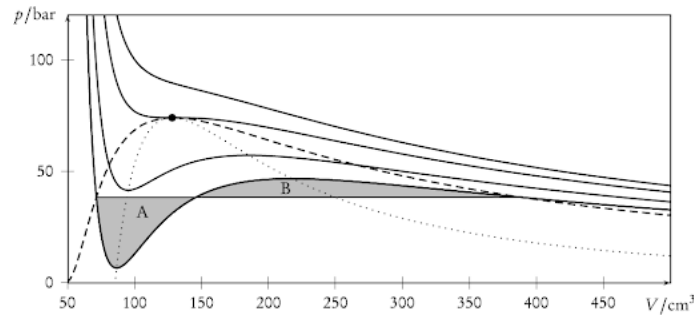


FIGURE 3 – Construction de Maxwell - Pallier des isothermes.

Tableau 3 – Densité de flux radial en fonctionnement caloduc de quelques fluides			
Fluide	Capillaire	Température de la vapeur (°C)	Densité de flux radial (W/cm <sup>2</sup> )
Hélium.....	toiles	- 269	0,09
Ammoniac .....	variés	20 à 40	5 à 15
R 113.....	toiles	10 à 60	1 à 3
Eau.....	} variés	140 à 180	20 à 100
		toiles	90
Mercure.....	toiles	360	180
Sodium.....	toiles	700 à 900	200
Lithium.....	toiles	1 250	200
Argent .....	rainures	2 000	150

FIGURE 4 – Flux de chaleur axial

## 1.4 Classification d'Ehrenfest

En 1933, Ehrenfest propose de séparer en deux catégories les transitions de phase.

Dans le cadre de la transition de phase liquide/vapeur, on voit qu'elle s'accompagne d'une enthalpie molaire de changement d'état :

$$h_{l \rightarrow v} = T(s_l - s_v) \quad (6)$$

On en profite pour définir une transition d'état d'ordre 1 au sens d'Ehrenfest : il doit y avoir une dérivée première de l'enthalpie libre molaire qui est discontinue, ici l'entropie. On rappelle :

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s \quad (7)$$

## 1.5 Applications

- Refroidissement des réacteurs en industrie
- chambre à brouillard (cf. vidéo)
- Caloduc : Les caloducs sont utilisés pour le refroidissement des satellites, notamment de télécommunications, en l'absence d'atmosphère empêchant la ventilation, les caloducs transfèrent la chaleur des équipements situés à l'intérieur du satellite vers les parois, où elle est évacuée par rayonnement. ➤ [Article techniques de l'ingénieur, p. 2](#) (il faut être à l'ENS pour le télécharger...)  $\dot{Q} = \dot{m}h_{l \rightarrow v}$ , avec  $\dot{m}$  le débit massique de fluide dans le caloduc,  $\dot{Q}$  le flux de chaleur axial,

(Le caloduc c'est peut-être un peu compliqué si on connaît pas.) Ces exemples montrent que l'eau a de multiples applications grâce à son entropie de changement d'état très haute ( $h_{l \rightarrow v} = 2\,264 \text{ kJ/kg}$ ).

Ce tableau nous montre que l'eau reste un bon compromis entre l'efficacité du caloduc tout en étant peu polluant et peu coûteux.

On peut parler de transition d'ordre 2 quand ce sont les dérivées secondes qui sont discontinues : par exemple la transition liquide - vapeur à la température critique  $T_c$  (➤ Papon, p.122). En effet, la dérivée première de l'enthalpie libre molaire est continue, il s'agit de la dérivée seconde telle que :

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_P = -\frac{C_p}{T} \quad (8)$$

avec  $C_p$  la capacité thermique isobare. On rappelle également la formule issue d'un traitement statistique :

$$h_{l \rightarrow v} = k_B T \ln \left( \frac{v^l - b}{v^v - b} \right) \quad (9)$$

ce qui nous prouve que l'entropie est continue pour  $T = T_c$ .

### Remarque

Le terme chaleur latente désigne la même chose que enthalpie molaire de changement d'état mais ce dernier est préférable au vu des nouveaux programmes.

### Transition

Il s'avère qu'il existe d'autres classifications qui reposent sur d'autres critères. On s'intéresse ici à celle proposé par Landau. Pour illustrer cette classification, on étudie la transition para/ferro. On va comme dans le cas précédent modéliser et expliciter les paramètres responsables de la transition de phase afin de dégager les spécificités de la classification de Landau.

## 2 Transition paramagnétique ferromagnétique

### 2.1 Faits expérimentaux

On peut montrer une vidéo de la désaimantation du clou si on a le temps (on peut la mettre en visionnage rapide). Un corps magnétique peut avoir un comportement :

- paramagnétique : s'aimante sous champ  $B$  et ne présente pas d'aimantation en champ nul
- ferromagnétisme : possède une aimantation rémanente en l'absence de champ magnétique appliqué.

Expérimentalement, en chauffant suffisamment un corps magnétique, on constate qu'il perd son aimantation. L'aimantation  $M$  joue en fait le rôle de paramètre d'ordre (cf définition de Landau) pour la transition. Un **paramètre d'ordre** est une grandeur physique qui est nulle dans la phase la plus symétrique (para) et non nulle dans la moins symétrique (ferro). Ici, le paramètre d'ordre est l'aimantation.

### 2.2 Description microscopique

➤ **Physique statistique**, Diu, p.445 **NB** : pas besoin de refaire toute la démo au tableau. Donner l'expression de la fonction de partition puis directement l'énergie libre.

On considère un réseau périodique sur lequel sont posés des spins. On se place sous les hypothèses suivantes :

- les interactions entre les spins décroît rapidement par rapport au pas  $a$  du réseaux : on ne considère que les interactions entre les plus proches voisins ;
- les interactions entre plus proches voisins sont toutes identiques : la constante de couplage  $J$  est la même pour toutes les particules.

On rappelle :

- $\mu_S = \frac{q \cdot \hbar}{2m} S$ , avec  $\vec{\mu}_S$  le moment magnétique,  $g$  le facteur de Landé
- $\gamma_e = -\frac{q}{2m_e}$ , le rapport gyromagnétique
- $\mu_B = \frac{q \cdot \hbar}{2m_e}$ , le magnéton de bohr
- $\mu_S = g\mu_B S$

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i \quad (10)$$

Le calcul qui suit peut être retrouver dans le Dui de physique statistique p.454. Où on définit le hamiltonien du moment magnétique  $i$  :

$$\mathcal{H}_i = -\mathbf{S}_i \gamma \cdot \left[ \frac{1}{2\gamma} \sum_{j \in v(i)} J \mathbf{S}_j + \mathbf{B}_0 \right] \quad (11)$$

On réalise une approximation de champ moyen qui donne :

$$H_i = -\mathbf{S}_i \gamma \cdot \left[ \frac{Jz}{2\gamma} \langle \mathbf{S} \rangle + \mathbf{B}_0 \right] \quad (12)$$

où  $z$  correspond au nombre de voisins. On suppose que ça se passe sur un axe (on peut dire que la valeur moyenne s'aligne avec le champ magnétique). On rappelle l'expression formelle de la fonction de partition :

$$z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (13)$$

Les états d'énergie (les micro-états) que le système peut occuper sont désignés par  $j=1, 2, 3, \dots$  et notons  $E_j$  l'énergie correspondant à chaque micro-état  $j$ .

Dans notre cas, on fait alors le calcul de la fonction de partition pour une particule :

$$z = 2 \cosh \left[ \beta \frac{Jz}{2} \left( \frac{\hbar}{2} \right)^2 \frac{\langle M \rangle}{M_s} \right] \quad (14)$$

Ainsi la fonction de partition totale du système à  $N$  particules :

$$Z = 2^N \left[ \cosh \left( \beta \left( \frac{\hbar}{2} \right)^2 \frac{Jz}{2} \frac{M}{M_s} \right) \right]^N \quad (15)$$

avec  $M_s$  une aimantation de saturation dont l'expression est la suivante :

$$M_s = \frac{N}{V} \gamma \frac{\hbar}{2}$$

. On rappelle l'expression de l'énergie libre en fonction de la fonction de partition :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (16)$$

Les états d'équilibre du systèmes vérifient la condition suivante :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial M} \right|_T = 0 \quad (17)$$

ainsi  $M = M_s \tanh \left( \beta \left( \frac{\hbar}{2} \right)^2 \frac{Jz}{2} \frac{M}{M_s} \right)$ .

Cette dernière équation est l'équation d'auto-cohérence qui nous permet de dégager deux régimes en fonction de la température (FIGURE 5). On remarque une température critique  $T_c$  pour laquelle la bissectrice première (courbe en pointillés) et la tangente en zéro de la courbe sont confondues (courbe grise). On obtient ainsi l'expression de la température critique  $T_c = \left( \frac{\hbar}{2} \right)^2 \frac{Jz}{k_B}$  (important de donner comment on obtient la température critique).

- pour  $T < T_c$  : on a trois solutions possibles dont deux non nulles : comportement ferro ;
- pour  $T > T_c$  : on a qu'une seule solution et il s'agit de l'aimantation nulle ; comportement para ;

On pourrait dériver à nouveau l'énergie libre pour savoir quel état d'équilibre est le plus stable mais ici, on fait le choix de s'intéresser à l'approche que Landau a proposé.

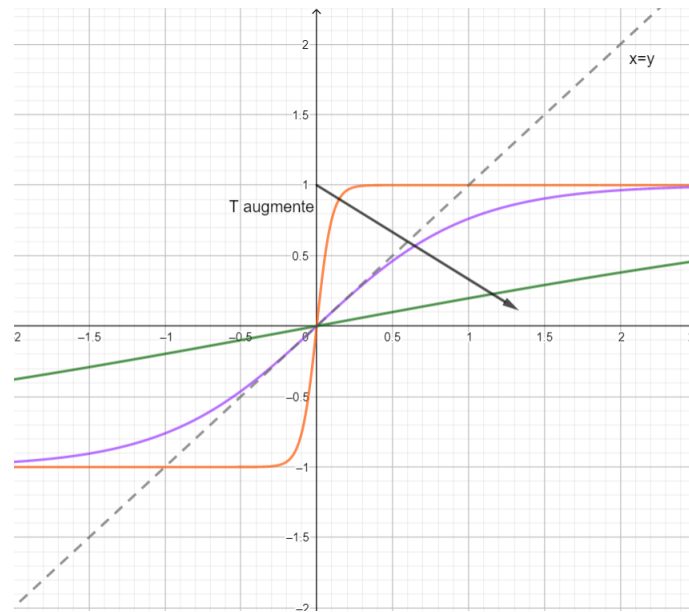
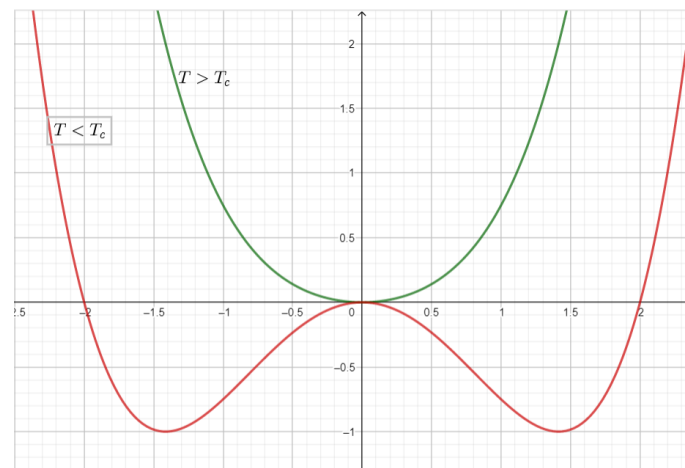
### Remarque

Le calcul exact pour la transition ferro-para prend beaucoup de temps et ne peut pas être compressé. Une alternative pour avoir plus de temps sur les applications serait de présenter la transition ferro-para selon la théorie de Landau directement.

## 2.3 Approche énergétique

On s'intéresse ici à l'énergie libre par unité de volume de notre système. Puisque les solutions d'équilibre trouvées précédemment sont symétriques, on cherche l'énergie sous la forme  $f(T, M) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$  ; avec  $a, b$  positifs pour que les solutions ne divergent pas. On remarque alors que lorsque qu'il existe trois équilibres possibles : ce sont ceux avec une aimantation non nulle qui sont les états les plus stables. En allant un peut plus loin dans la description énergétique, on peut obtenir l'aimantation en fonction de la température (FIGURE 7). On observe ainsi la brisure de symétrie lorsque la température change mais également que le paramètre d'ordre  $M$  est continu au voisinage de la transition. C'est ainsi que Landau classe les transitions de phase :

- les transitions dont le paramètre d'ordre est continu (ex : para/ferro, normal/supra, condensation de Bose Einstein.)
- les transitions dont le paramètre d'ordre est discontinue (ex : nématique/isotrope ).


 FIGURE 5 –  $\tanh\left(\beta\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2\frac{Jz}{2}\frac{M}{M_s}\right)$  en fonction de  $\frac{M}{M_s}$ 

 FIGURE 6 – Energie libre par unité de volume  $f$  en fonction de  $M$  pour deux isothermes.

## 2.4 Applications : le paléomagnétisme

↗ paléomagnétisme+culture (c'est bien fait, ctrl+F "paléomagnétisme" ) ↗ image+doc

Une des roches sensibles au champ magnétique est la magnétite ( $Fe_3O_4$ ). On peut construire une échelle magnétostratigraphique. L'idée de cette application est que grâce à l'inversion du champ magnétique terrestre, on peut retracer l'histoire des roches et même en faire une échelle.

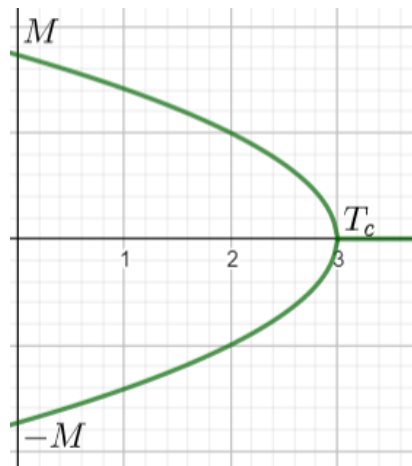
↗ Datation orrorin (si on veut vraiment aller plus loin).

## Conclusion

Les transitions pour lesquelles il existe une enthalpie molaire de transition de phase sont très utiles pour l'énergie libérée ou absorbée lors de la transition. La classification d'Ehrenfest et de Landau ne sont pas incompatibles, on retrouve des correspondances entre les deux (si pas de paramètre d'ordre ou paramètre d'ordre discontinu = ordre 1 Ehrenfest, sinon ordre 2); Cependant, l'approche de Landau permet de montrer l'existence de classe d'universalité entre les transitions de phase (↗ Papon, p.211, ↗ Papon, p.235). (ouverture sur les exposants critiques sans le dire).

## Questions

- Graphe SF6 préciser ce que l'on trace et ce que l'on voit


 FIGURE 7 – Aimantation  $M$  en fonction de la température  $T$ .

- Van der Waals avec le volume molaire : comment retrouver la forme générale. *c'est trivial pour le coup*
- Pour Van der Waals :  $a$  présente une force attractive car on peut comparer avec le modèle du GP : on prévoit une pression plus basse : logique car moins de chocs aux parois
- Quelles formes d'interactions y a-t-il ?
- Critère de stabilité : grandeurs naturelles pour l'entropie. Ici on a un système en contact avec un thermostat donc on fixe  $T$  et
- Qu'est-ce qui fait que l'on peut parler de l'un à l'autre de manière univoque ? Limite thermodynamique donc on néglige les fluctuations. Entropie fonction croissante de l'énergie et l'énergie
- Comment fait-on le lien entre la concavité de l'entropie et
- Quelles sont les inconnues pour placer le pallier ? Comment le faire bien ? *il doit y avoir égalité des aires*
- Démo de la formule du pallier de Maxwell ?
- Exemple d'application de la métastabilité ?
- Pour le changement d'état pourquoi parle-t-on de  $h$  et pas  $f$  ? Parce que ça correspond au travail utile ? Pression fixée donc ça décrit la transition au mieux
- Saut en enthalpie "reliable" au saut en entropie ?
- Quel est l'intérêt de cette enthalpie de changement d'état ? relation de Clapeyron ? Comment on l'obtient : on écrit  $dg$  avec l'égalité des potentiels chimiques.
- Quand on stocke une bouteille de gaz, il faut bien faire attention aux proportions entre liquide et gaz. Mélange diphasique. Quel doit être le volume massique pour ne pas avoir de problèmes avec un fort réchauffement ? *On veut éviter que la pression n'augmente trop*
- Modèle présenté : nom ? *Modèle de Heisenberg en champ moyen (approximation de Weiss)*
- Interaction entre les deux spins ?
- Pourquoi mettre un chapeau sur le hamiltonien ? il est classique
- Lien entre ce qu'on a fait avant l'approche de Landau et après ?
- $f$  Landau ne correspond pas à l'énergie libre
- On est sur un réseau. À quoi ressemble-t-il ?
- Pourquoi a-t-on des domaines de Weiss ? pour limiter les interactions d'échange ? Quand on les prend alignés dans le même sens, il y a du champ  $B$  tout autour : on réduit cette perte à l'aide de Weiss (aller voir BFR 4)
- Est-ce que la dimension du réseau compte ?



- Rôle de la dimension et la pertinence du modèle?
- Exposants critiques? est-ce qu'on peut discuter de leur pertinence en fonction de la dimension et comment ça se relie à l'expérience. Concordance entre les exposants théoriques et ces modèles? Ça marche mieux à haute dimension car le champ moyen est plus vérifié : on moyenne sur beaucoup de voisins en augmentant la dimension. (dimension 4 et plus ça colle super bien)
- Retard à la transition pour de l'ordre 1, d'où ça vient? métastabilité? Il y a autre chose qu'on n'a pas pris en compte dans la transition liquide vapeur : l'interface qui demande des pressions et températures plus importantes.
- Pourquoi est-ce qu'il n'y a pas de termes d'ordre impair dans l'approche de Landau? Dans cette approche, dessiner qualitativement. Comment varie  $M$  : continûment. ici on ne décrit que des transitions d'ordre 2
- Que se passerait-il avec un terme d'ordre cube? *On peut décrire des transitions d'ordre 1*
- Dans  $f$ , il y a une contrainte sur  $b$  : laquelle est-ce?
- Pourquoi s'est-on placé dans l'ensemble canonique?  $T$  est fixée.
- écrire la définition de la fonction de partition
- Universalité? Qu'est-ce que c'est? On a les mêmes comportements à la transition pour des interactions entre notre système qui sont différentes.

## Commentaires

- Faire quelques choix dans la présentation
- Pour le calcul réalisé, on passe du temps. Il manque des applications. Penser à la chambre à brouillard - utilisation dans la physique des particules. Quand on parle **d'application** il faut faire une AN à la fin.
- Chaleur latente - compliqué à relier avec l'énergie libre dans Van der Waals
- Création d'un aimant permanent? (ajout d'un terme linéaire)
- parler de magnétite peut-être ça se fige en refroidissant (datation des roches??)? Formation des nuages? Duv - formation des nuages
- Partie calcul sur la construction de Maxwell?
- Peut-être faire ça à la fin
- Intro : pas de définition à l'oral - faire des rappels à la rigueur.
- 1.1 titre pas fantastique : "limite du gaz parfait"
- il faut écrire les éléments clés : il manque les interactions
- partie Ehrenfest : on attend des ordres de grandeur, écrire aussi les définitions de manière bien claire.
- Trop vite dans la seconde partie. Calcul assez difficile à suivre. On perd un peu dans la hiérarchie des informations. Pourquoi le paramètre d'ordre est pertinent.
- Slider sur python pour l'équation auto-cohérente.
- trois tableaux au lieu de 5 c'est peut-être moins abusé
- Nigel Goldenfeld