LP15 - Transitions de phase

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L3

Bibliographie

✍ *Mécanique Quantique*, **Basdevant & Dalibard**
✍ *Physique Quantique, tome I*, **Le Bellac**

Prérequis

➢ Transformation quasi-statique

➢ Mécanique du point, Théorème de König

➢ Modèle cinétique du gaz parfait

➢ Grandeurs extensives et additives

Table des matières

1 Introduction **2**

2 Transition Liquide-Vapeur **2**
2.1 Définitions et Approche expérimentale . . . 2
2.2 Définition du problème . . . 2
2.3 Résolution : construction de Maxwell . . . 2
2.4 Classification d'Ehrenfest . . . 3

3 Transition Ferromagnétique-Paramagnétique **4**
3.1 Cadre et observation expérimentale . . . 4
3.2 Approche de Landau . . . 4
3.3 Prédictions . . . 5
3.4 Classification de Landau . . . 6

4 Conclusion **7**

5 Retours **7**
5.1 Retour Julie . . . 7
5.2 Retours Tristan . . . 7

6 Questions material **7**

Remarques sur les leçons précédentes

- Rapport de correction 2018 : Il faut parler d'une transition du premier ordre et d'une transition du second ordre. Il faut parler des classifications de Landau et d'Ehrenfest.
- j'aime bien le plan de Francis et Gauthier qui permettent de parler de tous les attendus. Toutefois il a pas fini apparemment et mettre le grand 3 en ouverture semble pas déconnant. J'aime bien aussi celui de Camille. Globalement je trouve que ça serait bien d'intégrer le grand 3 de Camille à ses grand 1 et grand 2 pour pas faire des aller-retour pour définir les deux classifications + ça fait une transition gratuite vers le ferro-para.

1 Introduction

Pleins de possibilité : phénomènes de la vie courante et enjeux majeurs (ex fonte des glaces) et aussi applications (machines thermiques). But de la leçon : Définir une transition de phase et comment les décrire avec les outils de la thermo ?

2 Transition Liquide-Vapeur

2.1 Définitions et Approche expérimentale

DGLR p297

Un corps peut, suivant les conditions qui lui sont imposées, se présenter sous diverses phases (on dit parfois états) qui sont définies comme une forme homogène de la matière. La variation d'un paramètre de contrôle peut induire le passage d'une phase à une autre, on parle alors de transition de phase. Explorons les caractéristiques des transitions de phase à travers un premier exemple : la transition liquide-vapeur.

Transition de phase du SF_6

✍ Fascicule de TP ⏲ 1 min

À température constante on part de la phase liquide et on augmente le volume (donc on diminue la pression) -> palier de pression dans le diagramme (P, V) et apparition de la phase gazeuse.

Au début rien ne se passe puis lorsque la pression atteint une certaine valeur P_s le fluide devient soudain hétérogène : des bulles de gaz apparaissent. Deux phases coexistent. Si on augmente encore le volume, la pression reste constante alors que la quantité de gaz augmente et celle de liquide diminue. La pression ne recommence à diminuer que lorsque tout le liquide s'est évaporé.

Si on répétait l'expérience à une autre température on observerait un palier pour une autre valeur de P_s.

Pour expliquer le passage d'un équilibre monophasé à un équilibre diphasé, il faut faire appel aux potentiels thermodynamiques.

2.2 Définition du problème

On a vu dans les cours précédents que l'équilibre d'un système isolé se traduisait par $dS = 0$ et la stabilité de cette équilibre par la concavité de S, entraînant notamment $\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}|_{U,N} \leq 0$ Dans le cas d'un fluide en contact avec un thermostat à température T_O (comme pour l'expérience du SF_6) , on a montré que la condition d'équilibre était équivalente à la minimisation de l'énergie libre $F = U - TS$: $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}|_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial V}|_{T,N} \geq 0$.

Cette relation est une condition de stabilité mécanique : la compressibilité du fluide $\chi_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$ doit être positive sinon le volume du système augmente quand la pression augmente, autrement dit le système est explosif. Retour sur notre diagramme de Clapeyron expérimental : c'est bien le cas partout.

Appliquons cette condition de stabilité à l'équation d'état du système pour comprendre l'origine de la transition.

2.3 Résolution : construction de Maxwell

Dans le modèle du gaz parfait, les particules n'interagissent pas entre elles et l'équation d'état est donnée par $PV = nRT$. La condition de stabilitée est donc toujours vérifiée. Le système monophasé gazeux peut toujours ajuster (P, V) de manière à être stable donc il n'y a aucune raison pour le système d'opérer une transition de phase. Pour

expliquer ce phénomène il faut donc adopter une description plus précise de l'état fluide, qui prenne en compte les interactions entre particules non négligeables quand le fluide est compressé.

DGLR p337 et p 244 La particularité de la transition liquide-vapeur est la possibilité de modéliser de manière similaire les interactions entre les particules d'un fluide à l'état liquide et à l'état gazeux, à l'aide de l'équation d'état de Van der Waals, donnée par :

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

où a et b sont des constantes positives qui dépendent du gaz considéré. b relfète la partie répulsive des interactions, à courte distance et traduit le fait que le fluide n'est pas infiniment compressible. nb ("covolume") est le volume exclus par l'extension spatiale des molécules. Le terme $\frac{an^2}{V^2}$ s'ajoutant à la pression P provient de la partie attractive de l'interaction. Il est positif car à n constant, les interactions de Van der Waals, attractives, entraînent une pression inférieure à celle qu'aurait un gaz parfait occupant le même volume.

Code py pour les isothermes de VdW : à haute T elles sont proches de celles du gaz parfait mais elles en sont radicalement différentes à basse T. La caractéristique cruciale est l'existence d'un arc instable en dessous de $T = T_C$. Le fluide ne peut donc pas atteindre l'équilibre en restant monophasé, mais il peut se séparer en deux phases séparément stables et en équilibre stable entre elles. Un calcul de variance montre que pour un tel système, à T constante la pression P est fixée : on a donc un palier de pression. Pour trouver sa position il faut utiliser la condition d'équilibre entre les deux phases :

$$g(V) = g(P) \tag{2}$$

Or

$$\frac{\partial g}{\partial P} = v(T, P) \tag{3}$$

D'où

$$g(V) - g(P) = \int_M Nv(T, P)dP = 0 \tag{4}$$

Le palier délimite donc des aires égales au dessus du minimum et en dessous du maximum de l'isotherme brute. C'est la construction de Maxwell.

Lorsque T varie les points limites du paliers décrivent la courbe de saturation.

Il existe des points de l'isotherme brute dans la zone du palier qui respectent la condition de convexité locale et sont donc localement stables. Toutefois, le point correspondant sur l'isotherme réelle possède une enthalpie libre inférieure. Ces états sont donc dits métastables, leur existence est souvent due à un retard cinétique

Les limites des arcs métastables coïncident à chaque T avec le maximum et le minimum de l'isotherm brute. Lorsque T varie, ces point limites de métastabilité décrivent la courbe spinodale.

On a bien restitué les caractéristiques de la transition liquide-vapeur. Il existe des transitions similaires, classifiées par Ehrenfest.

2.4 Classification d'Ehrenfest

DGLR p649

Une transition est dite du premier ordre lorsque'au moins une dérivée première du potentiel thermodynamique du système est discontinue. Si l'entropie est discontinue, $dS = S(V) - S(L) = \delta S_{\text{ech}} = Q \neq 0$ (transformation reversible) il existe alors une chaleur latente pour cette transition de phase, c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur au système pour qu'il opère cette transition. C'est le cas pour la transition liquide-vapeur de l'eau à P constante : il faut continuer à chauffer pendant la transition pour évaporer l'eau.

Ces chaleurs latentes sont généralement grandes : pour évaporer 1kg d'eau dans les conditions normales de température et de pression, $L_vap = 2 \times 10^3$ kJ/kg soit environ 6fois l'énergie nécessaire pour monter une voiture en haut de la Tour Eiffel. Les énergies libérées lors de liquéfactions sont donc considérables, d'où leur utilisation dans les machines thermiques.

Un autre spécificité des transitions d'ordre 1 est la coexistence possible en équilibre des deux phases aux points de transition, et la possibilité do'btenir des états métastables.

Une transition est dite d'ordre n si les dérivées (1... n-1 ième) sont continues mais qu'au moins une dérivée d'ordre n du potentiel thermodynamique est discontinue. Pour ces transitions S est continue donc pas de chaleur latente, mais la capacité calorifique peut quand même être discontinue voire diverger. Nous allons en étudier un exemple

3 Transition Ferromagnétique-Paramagnétique

3.1 Cadre et observation expérimentale

Cours de Volk, fascicule de TP

La transition ferromagnétique-paramagnétique sépare deux phases : l'une avec un comportement ferromagnétique et l'autre avec un comportement paramagnétique. Ces deux phases diffèrent par la réponse de leur aimantation à un champ magnétique appliqué :

$$\overrightarrow{M} = \chi_m \overrightarrow{H} \tag{5}$$

- Paramagnétique : Réponse faible et linéaire avec $\chi_m \sim 10^{-3}$. Les matériaux paramagnétiques ne présentent pas d'aimantation lorsqu'ils ne sont soumis à aucun champ.
- Ferromagnétique : Réponse forte et non linéaire avec $\chi_m >> 1$. Les matériaux ferromagnétiques peuvent présenter une aimantation non nulle à champ nul.

Au-delà d'une certaine température appelée température de Curie, un corps ferromagnétique devient paramagnétique : ce changement de phase est appelé transition ferromagnétique-paramagnétique. Elle peut se mettre en évidence à l'aide d'une expérience simple :

Désaimantation d'un clou

✍ Fascicule de TP ⏲ 1 min

On utilise le dispositif P102.32/1,composé d'une plaque réfractaire, d'un aimant en néodyme et d'un clou sur une potence.Suspendre l'aimant derrière la plaque réfractaire à l'aide d'un second statif. Accrocher la chainette du clou P102.32 de telle sorte que lorsque celui-ci se détache de l'aimant, il parte dans une direction telle qu'il ne risque pas de vous toucher (le clou sera environ à 800 ∘ C). Approcher le clou de l'aimant, il doit tenir grâce à l'attraction magnétique. Avec un chalumeau P101.11, chauffer le clou (et non la plaque car elle peut se briser) jusqu'à ce qu'il se désaimante et se sépare de l'aimant

La température de Curie pour le clou de fer est aux alentours de 1000 K. Au début de l'expérience, le clou est dans sa phase ferromagnétique et donc la force magnétique qui le relie à la plaque domine son poids : le clou est alors accroché. En chauffant le clou au chalumeau, on augmente sa température jusqu'à ce que celle-ci dépasse la température de Curie, le clou est alors dans sa phase paramagnétique et la force magnétique est alors trop faible pour contrecarrer les effets du poids : le clou se détache. C'est donc bien une preuve expérimentale de la transition ferro-para.

Comment modéliser et théoriser cette nouvelle transition de phase ?

3.2 Approche de Landau

Il est possible de modéliser cette transition par des interactions microscopiques entre les particules constituant le matériau, faisant alors intervenir la thermodynamique statistique. Toutefois, une autre possibilité originale proposée d'abord par Lev Landau permet d'étudier ce problème en se restreignant aux outils de la thermodynamique macroscopique.

Par une approche empirico-théorique, Landau a proposé de construire le potentiel thermodynamique adapté au système. Pour cela il a d'abord fallu identifier les paramètres extérieurs et les variables internes du problème :

- **Paramètres extérieurs** : Température T et pression P
- **Variables internes** : Naturellement l'aimantation $\overrightarrow{M}$ du matériau d'après la différence ferro-para.

En supposant que la pression est fixée à la pression atmosphérique, le potentiel thermodynamique pertinent est :

$$\overline{G}(T, \overrightarrow{M}) = G(T, P_{atm}, \overrightarrow{M}) \tag{6}$$

Si on considère un matériau isotrope, toutes les directions d'aimantation sont équiprobables en l'absence de champ magnétique extérieur. Plus particulièrement si l'on choisit un axe de coordonnées selon $\overrightarrow{M}$ et que l'on note M la valeur de sa projection selon cet axe, rien ne peut distinguer les configurations +M et -M. On a alors nécessairement :

$$\overline{G}(T, M) = \overline{G}(T, -M) \tag{7}$$

La fonction $\overline{G}$ est donc paire selon la variable interne. Si de surcroît on suppose qu'elle est analytique, i.e. que l'on peut la développer en puissance entière de M, alors on a en première approximation :

$$\overline{G}(T, M) = G_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{1}{2}\beta(T)M^4 \tag{8}$$

Comme je l'ai mentionné précédemment, l'approche de Landau est une approche non purement théorique mais aussi empirique. L'expression déduite précédemment doit donc s'adapter aux observations expérimentales qui sont les suivantes :

- M est une fonction continue de T
- $M_{éq}(T > T_c) = 0$ et $M_{éq}(T < T_c) \neq 0$

Ces contraintes vont donc nous permettre de déterminer $\alpha(T)$ et $\beta(T)$. En effet, comme on le sait, l'aimantation observée expérimentalement à l'équilibre doit minimiser le potentiel. Elle doit donc verifier les deux conditions suivantes :

$$\frac{\partial \overline{G}}{\partial M} = 0 \qquad\qquad \frac{\partial^2 \overline{G}}{\partial M^2} > 0 \tag{9}$$

Ces conditions nous amènent donc aux deux conditions suivantes :

$$2\alpha(T)M + 2\beta(T)M^3 = 0 \tag{10}$$

$$2\alpha(T)M + 6\beta(T)M^2 > 0 \tag{11}$$

On en tire alors les deux solutions suivantes :

$$M_1 = 0 \qquad\qquad M_2 = \sqrt{-\frac{\alpha(T)}{\beta(T)}} \tag{12}$$

$$\frac{\partial^2 \overline{G}}{\partial M^2}(M_1) = 2\alpha(T) \qquad\qquad \frac{\partial^2 \overline{G}}{\partial M^2}(M_2) = -4\alpha(T) \tag{13}$$

Si l'on veut donc une solution stable $M_1 = 0$ pour $T > T_c$ et une solution stable $M_2 \neq 0$ pour $T < T_c$ les coefficients doivent remplir les conditions suivantes :

	$T < T_c$	$T > T_c$
α	< 0	> 0
β	> 0	> 0

Les formes les plus simples que l'on peut proposer pour valider ces exigences sont donc :

$$\alpha(T) = a(T - T_c) \qquad\qquad \beta(T) = b \tag{14}$$

avec a et b deux constantes positives.

On peut finalement représenter l'allure de ce potentiel en fonction de la température grâce à un petit **programme python** : faire remarque qu'on a bien un changement de solution à $T = T_c$

3.3 Prédictions

Ce modèle peut paraître assez vain puisqu'il ne fait que s'adapter à des faits expérimentaux déjà connu mais non en réalité il permet de faire des prédictions indépendantes des contraintes empiriques !

L'aimantation d'équilibre trouvée est la suivante :

$$M_e(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{a}{b}}\left(T_c - T\right)^{\frac{1}{2}} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases} \tag{15}$$

Si le fait d'avoir une aimantation tendant vers 0 en approchant la température critique était exigé artificiellement, on obtient ici un résultat nouveau : la dérivée de l'aimantation tend vers l'infini en $T = T_c$. De plus, on peut tirer de ce modèle l'expression de l'enthalpie libre de part et d'autre de la transition en remplaçant dans chaque cas M par M_e :

$$G(T) = \begin{cases} G_0(T) - \frac{a^2}{2b}\left(T_c - T\right)^2, & T < T_c \\ G_0(T), & T > T_c \end{cases} \tag{16}$$

Par dérivation on peut donc en déduire l'expression de l'entropie :

$$S(T) = \begin{cases} -\frac{dG_0}{dT} - \frac{a^2}{b}\left(T_c - T\right), & T < T_c \\ -\frac{dG_0}{dT}, & T > T_c \end{cases} \tag{17}$$

On constate donc que l'entropie est continue à la transition et que donc cette transition se fait sans chaleur latente. On a donc bien une transition qui n'est pas du premier ordre, au contraire de la transition liquide-vapeur.

De même, on peut calculer la capacité calorifique à pression constante du système selon :

$$C_p \widehat{=} T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p \tag{18}$$

et on a alors :

$$C_p(T) = \begin{cases} -T\frac{d^2G_0}{dT^2} + T\frac{a^2}{b}, & T < T_c \\ -T\frac{d^2G_0}{dT^2}, & T > T_c \end{cases} \tag{19}$$

On voit alors que cette fois la capacité calorifique montre une discontinuité à la transition, c'est donc une transition d'ordre deux selon la classification d'Ehrenfest puisqu'elle correspond à une dérivée seconde du potentiel.

Expérimentalement, on observe bien l'absence de chaleur latente, une discontinuité de la capacité calorifique et une dérivée infinie de l'aimantation à la transition. Toutefois, ce modèle se retrouve face à quelques failles une fois confronté à l'expérience. Notamment, en réalité on observe plutôt une évolution de M telle que $M \propto T^{0.35}$ alors qu'ici on obtient $M \propto T^{0.5}$.

3.4 Classification de Landau

La classification de Landau se base sur un fait principal observé par son auteur : la plupart des transitions de phases s'accompagnent d'une brisure de symétrie, i.e. on passe d'une phase avec certaines symétries à une autre phase possédant des propriétés de symétrie différentes. Par exemple, entre un gaz sans aucun ordre de position ou d'orientation et un solide cristallin. Pour caractériser la transition on définit alors un paramètre d'ordre qui permet de rendre compte du changement de symétrie. Le paramètre d'ordre est pris nul dans la phase la plus symétrique // la plus ordonnée et non nul dans l'autre phase.

Par exemple, dans le cas de la transition ferro-para, la phase paramagnétique est la phase la plus symétrique car elle correspond, en interprétation microscopique, à une orientation aléatoire des spins alors que la phase ferromagnétique est moins symétrique car on a une direction d'aimantation privilégiée. Ainsi, le paramètre d'ordre naturel est l'aimantation qui est bien nulle dans la phase paramagnétique et non nulle dans la phase ferromagnétique.

Landau utilise alors ces notions pour catégoriser les transitions de phase :

- Si les deux phases possèdent la même symétrie alors on ne peut pas définir de paramètre d'ordre et la transition est qualifiée de premier ordre
- Si l'on peut définir un paramètre d'ordre alors deux cas sont possibles : soit le paramètre d'ordre est discontinu à la transition et on parle alors de transition du premier ordre, soir le paramètre d'ordre est continu à la transition et on parle de transition du second ordre.

Pour la transition ferro-para, on a continuité de l'aimantation à la transition et on a donc aussi une transition du second ordre au sens de Landau. Pour la transition liquide-gaz, les deux phases présentent les mêmes symétries et on a donc une transition du premier ordre aussi selon Landau (stricto-sensu y'a pas de paramètre d'ordre mais en vrai on peut en bidouiller un)

4 Conclusion

Universalité : dans une théorie plus poussée on remarque que l'on peut classer les transitions continues selon des classes d'universalité en fonction de la dimension du problème et de la dimension du paramètre d'ordre. chaque transition d'une même classe présente alors un comportement similaire (même jeu d'exposants critiques)

5 Retours

5.1 Retour Julie

Insister dès le début sur le fait que la transition ferro-para c'est l'apparition/disparition d'une aimantation à champ constant après tes deux définitions, puisque c la valeur de l'aimantation qu'on va chercher à retrouver avec le potentiel.

Dire que pr trouver l'état d'équilibre il faut prendre en cpte la contribution énergétique de l'aimantation : ya une interaction (d'ailleurs laquelle ? pk l'aimantation modifie l'énergie ?), c'est pr ça qu'il faut redéfinir un potentiel. C un potentiel adapté à un système aimanté.

Je comprends pas la phrase "rien ne peut distinguer +M et -M, pk ? C pas vrai si ya un champ, peut etre dire au debut qu'on travaille à champ nul quand on précise la nature de la contribution énergétique de M.

Ca serait bien d'insister qqpart sur la valeur ajoutée de l'approche de Landau.

Préciser quelle est la symétrie de l'état cristallin.

T'as pas défini l'exposant critique dont tu parles à la fin

Ca serait bien de confronter Ehrenfest et Landau à un moment si possible, ou alors c'est juste deux manières différentes de voir les choses ?

C peut etre des subtilité de forme et ya surement des trucs que j'ai pas compris à méditer...

5.2 Retours Tristan

Peut-être un peu rapide "le système ne peut pas atteindre un équilibre stable en restant monophasé mais il peut se séparer en deux phases séparément stables", pourquoi le liquide en présence du gaz serait plus stable que le liquide tout seul ?

Un schéma avec la spinodale et les zones de métastabilité ça serait bien je pense, au tableau ça risque de faire chargé si on trace + qu'une isotherme.

6 Questions material

Pour la culture, liste de paramètre d'ordre :

- Transition gaz/liquide : la masse volumique.
- 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 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.