LP-41-Transition de phase -Application

12 juin 2022

Maud Viallet & Guillaume Deplus

Bibliographie

- ⚡ **Cours d'hervé Lemonnier**, Courbe spinodale/binodale et stabilité d'un système thermodynamique
- ⚡ **Physique des transitions de phases. Concepts et applications.** Papon, *p.117*
- ⚡ thèse-liquide/vapeur ⚡ Transition de Landau ⚡ Phénomènes collectifs complexes ⚡ LP Pascal Wang

Pré-requis

Niveau

Table des matières

1	Introduction	2
2	Méthode d'étude des transitions de phase	3
2.1	Aspect dynamique	3
2.2	Catégorie de transitions de phases	4
3	Transition liquide-vapeur	4
3.1	Calcul de physique statistique pour obtenir VdW	4
3.2	Comportement près du point critique	5
3.3	conditions d'équilibre thermodynamique	5
4	Transition Ferro/parra	6
4.1	Modèle du champ moléculaires	6
4.2	Microstructures dans les phases ferromagnétiques	6
5	Transitions liquide-solide	7
5.1	Le modèle de Lindeman	7
6	Petit plus	7
6.1	Variables conjuguées (en thermodynamique)	7

1 Introduction

Les différents états de la matière diffèrent par leur densité, leur capacité calorifique, etc. Pendant très longtemps, on a considéré qu'existaient trois phases ou états de la matière : solide, liquide et vapeur. La transition d'une phase à l'autre se produit à une température et à une pression fixées correspondant à un état physique qui possède l'énergie libre F la plus basse. On a pas les mêmes transitions si on considère :

- un corps pur : transition liquide-vapeur ; transition liquide-solide et transition solide-vapeur
- un mélange on a aussi une courbe de démixtion : les différentes phases liquides se séparent.

Classification thermodynamique des transitions de phase On observe à la transition liquide-vapeur une chaleur latente et une discontinuité de la densité, donc il existe deux types de transitions de phase celles AVEC chaleur latente et celles SANS : c'est une classification de nature thermodynamique. En 1933, Ehrenfest a proposé de distinguer :

- les transitions **du premier ordre** qui s'accompagnent de discontinuité de grandeurs thermodynamiques (entropie ou densité par exemple), elles-même associée à des dérivées premières de potentiels thermodynamiques. A la transition de phase ces grandeurs correspondent à des dérivées premières du potentiel G : $S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$, $V = - \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T$, $H = - \left. \frac{\partial G}{\partial (1/T)} \right|_p$ (**NB** : la chaleur latente est associée à la discontinuité de l'entropie)
- les transitions **du second ordre** pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leur dérivée du premier ordre sont continus tandis que des certaines dérivées secondes par rapport à des variables d'état ne le sont pas : $C_p/T = - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p$, $\kappa V = - \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T$. La chaleur spécifique et la compressibilité à pression constante tendent vers l'infini à la transition superfluide de l'hélium et au point critique de la transition liquide-gaz.

Dans ce dernier cas, on ne peut pas parler de la coexistence de deux phases, on passe continûment d'une phase à l'autre. Il n'existe pas de chaleur latente dans ce cas là. → Cette classification a le mérite de mettre en évidence les similitudes entre des phénomènes aussi différents que le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité, etc. Mais elle se limite à une approche thermodynamique du problème. Cependant, cette description n'est pas suffisante. Landau fait remarquer qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagne de changement de symétrie. Ainsi dans le cas d'un matériau magnétique celui-ci n'a pas de moment magnétique permanent au dessus de sa température de Curie, en-dessous en revanche, il possède une aimantation permanente orientée dans une certaine direction. On dit que la symétrie a été brisée : le matériau est invariant que par rotation autour d'un axe orienté dans la même direction que l'aimantation.

Définition

Le **paramètre d'ordre** est une grandeur physique de caractère extensif qui est nulle dans la phase la plus symétrique (ou la plus ordonnée), et non nulle dans la phase la moins symétrie (ou ordonnée). Lorsque l'on abaisse la température d'un système, on accroît l'ordre du système. Il est introduit par Landau.

Avec cette nouvelle approche faisant intervenir le paramètre d'ordre, on peut distinguer deux types de transitions :

- les transitions **sans paramètre d'ordre** : ce sont des transitions de phase du **premier ordre** au sens Ehrenfest
- les transitions **avec paramètre d'ordre** : si le paramètre d'ordre est **discontinu** à la transition, il s'agit d'une transition d'**ordre 1** au sens de E, si le paramètre d'ordre est **continu** à la transition alors celle-ci est du au sens de E.

Quelques transitions de phase avec leur paramètre d'ordre ✎ LP-Pascal Wang

- 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

Equations d'état Les équations d'état sont importantes car elles permettent de prévoir certaines de leurs propriétés, particulier les conditions thermodynamiques dans lesquelles se produisent des transitions de phase.

Le développement du viriel est en réalité un développement en série du facteur de compressibilité qui présente un nombre infini de terme : cela ne peut pas être une équation d'état. Si l'on tronque cette série alors on obtient un équation d'état du Viriel. Cependant, elle ne prend toujours pas en compte les transitions liquide/vapeur. Au contraire, l'équation de VDW présente un terme de répulsion à courte distance et un de attraction à longue distance qui permettent de traduire les transitions.

Métastabilité ↪ Papon, p.131 Lorsque une phase est refroidie jusqu'à la température de transition de phase mais ne change pourtant pas d'état, on dit alors que le système est **sous-refroidi**. Pour la transition liquide/solide, on parle de surfusion. Dans le cas contraire, lorsque l'on chauffe une phase au-delà de la température de transition sans que cette dernière ne change d'état alors on dit que le système est **surchauffé**.

2 Méthode d'étude des transitions de phase

De façon générale, on utilise la correspondance entre les grandeurs thermodynamique et celles de la physique statistique. Ainsi de la fonction de partition dans l'ensemble canonique Z , on retrouve les grandeurs thermodynamiques telles que :

- la fonction de partition $Z = \sum_i \exp -\beta E_i$
- l'énergie $U = - \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_V$
- la capacité calorifique à volume constant $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = k_B \beta \left. \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right|_V$
- l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$
- l'enthalpie libre $G = \left. \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T$
- $p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T$

Transition

Le calcul de l'ensemble des grandeurs thermodynamique se ramène donc à celui de la **fonction de partition** Z . Il faut donc connaître le forme prise par l'énergie du système, i.e. l'Hamiltonien $\mathcal{H}$;

2.1 Aspect dynamique

La nucléation Le phénomène de nucléation est l'apparition de germe de la phase B dans la phase A initial à l'approche de la transition. A l'approche de la transition, les grandeurs thermodynamique subissent de plus en plus de fluctuations, qui restent néanmoins nulles lorsqu'elles sont moyennées sur tout le fluide. Plus on se rapproche de la transition plus les fluctuations, de densité par exemple, augmente, ce qui est très visible avec le phénomène d'opalescence critique.

Fonction de structure ↪ Papon, p.21

$$S(k) = 1/N \langle n(k)n(-k) \rangle \quad (1)$$

où $n(k)$ est la transformée de Fourier de la densité volumique $n(r)$. La fonction de structure fait apparaître une longueur caractéristique que l'on appelle la longueur de corrélation et qui traduit la portée dans le matériaux des fluctuations d'une variable caractéristique de son état. Plus cette longueur est grande plus les fluctuations d'un élément de volume sont corrélés à des fluctuations dans un autre élément de volume à grande distance. On obtient la fonction de structure par une expérience de diffusion de la lumière ou des neutrons. L'intensité propagée est proportionnelle à $S(k)$.

2.2 Catégorie de transitions de phases

On peut distinguer deux grands types de phase :

- celles dont les phases ne se distinguent pas par des propriétés intrinsèques différentes, elles se caractérisent par un changement de structure, d'ordre ou de symétrie du matériau
- celles dont l'apparition d'une nouvelle phase se manifeste par l'apparition de nouvelles propriétés physiques (qui peut être induit par un changement de symétrie ou de structure).

Remarque

Cette classification est qualitative, elle ne repose sur aucun critère physique sur lequel on pourrait comparer les deux. C'est pour cela que cette catégorisation est assez arbitraire. On pourrait choisir de séparer en deux catégories les transitions avec et sans changement de structure.

3 Transition liquide-vapeur

On rappelle que pour qu'un système soit à l'équilibre, les phases du système doivent présenter des températures, des pressions et des potentiels chimiques identiques. Ces trois grandeurs thermodynamiques déterminent la courbe de coexistence. Dans le cas des fluides, on peut décrire l'état physique du fluide à l'aide de la pression et de la température et d'un **équation d'état** $p=p(V,T)$.

Définition

Une fonction d'état est une fonction de grandeurs appelées variables d'état, qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Les variables d'état sont par exemple la température T , la pression p , le volume V ou le nombre de moles n_i . Une telle fonction possède donc la propriété de ne dépendre que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté par le système pour arriver à cet état.

Questions à se poser

- Pourquoi observe-t-on la coexistence de deux phases différentes? *La raison en est que l'énergie libre est identique pour les deux phases bien que les arrangements spatiaux des molécules soient différents.*
- comment la transition se produit-elle dans les faits? *il existe des noyaux de formations de la seconde phase qui initie la transition de phase.*

En 1881, Van Der Waals modifie l'équation des gaz parfait dans le but de justifier les transitions de phase. On obtient :

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

où :

- $V - Nb$ tient compte du fait que le volume doit être diminué du volume occupé par les $N - 1 \approx N$ autres particules dans le système. **NB** : il s'avère que b est égale à 4 fois le **volume individuel** d'une molécule.
- $P + a \frac{N^2}{V^2}$: cette modification provient de la prise en compte de l'interaction à longue portée des autres particules. Au sein du système les forces d'interaction se compensent et s'annulent, quant aux molécules près des parois, elles ne ressentent pas une force totale nulle puisque la paroi n'applique pas la même force. Ainsi les molécules ressentent une résultante des forces vers l'intérieur, ce qui ajoute une contribution supplémentaire à la pression. a est donc une **force d'interaction attractive**.

3.1 Calcul de physique statistique pour obtenir VdW

On considère N particules et un hamiltonien :

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} U_{int} \quad (3)$$

On utilise le potentiel de Lennard-Jones tel que

$$U_{int} = 3\epsilon \left(\underbrace{\frac{\sigma^{1/2}}{r}}_{\text{répulsion à courte portée}} - \underbrace{\frac{\sigma^6}{r}}_{\text{Attraction à longue distance}} \right) \quad (4)$$

On fait l'approximation de ce potentiel tel que l'on a une barrière en r_c pour modéliser la répulsion (volume exclu) et une attraction moyenne pour $r > r_c$. De l'hamiltonien, on en déduit la fonction de partition puis l'énergie libre. Enfin, la pression est la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume V : on obtient l'équation de Van der Waals.

Avantages de VdW

- elle permet de représenter des isothermes proches de ce que l'on trouve par expérience
- elle permet d'obtenir des transitions de phases
- elle permet d'obtenir la lois des états correspondants

Lois des états correspondants On peut développer l'EQUATION 2 pour obtenir une équation d'ordre 3 en V , elle admet de manière générale 3 racines distinctes mais on peut réussir à faire apparaître une racine triple de la sorte qu' l'équation devient : $p_c(V - V_c)^3 = 0$ avec :

- $V_c = 3Nb$
- $p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$
- $k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$

Ces paramètres permettent de définir l'isotherme critique du diagramme (P,V) qui est en fait une parabole cubique ayant une tangente horizontale (point d'inflexion). On peut éliminer a et b de l'équation de van der waals. On peut aussi définir des variables réduites (p/p_c ; T/T_c ; V/V_c) ce qui permet de faire coïncider toute les isothermes quelques soit la nature des fluides. On appelle cela la **loi des états correspondants**.

3.2 Comportement près du point critique

♣ Papon, p.122 On introduit de nouvelles variables réduites : $\tilde{p} = p - p_c/p_c$, $\tilde{T} = T - T_c/T_c$? $\tilde{V} = V - V_c/V_c$; L'équation de Van Der Waals devient

$$\tilde{p}(2 + \tilde{V}) = 8\tilde{T} - \frac{3\tilde{V}}{(1 + 2\tilde{V})^2} \quad (5)$$

Le système au voisinage du point critique devient "laiteux" c'est le phénomène d'**opalescence critique**. Il est provoqué par la diffusion de la lumière par les inhomogénéités de constante diélectrique au sein du fluides par les fluctuations de densité. (**NB** : on étudie cette phase à l'aide de laser maintenant.) Ces derniers résultats expérimentaux ont permis de montrer que l'isotherme au voisinage du point critique ne suit pas la loi de VDW, la courbe est en réalité plus aplatie que ce qui est prévu. On réécrit la forme de l'isotherme au voisinage de C par

$$\tilde{p} = D|\tilde{\rho}|^\delta \quad (6)$$

où $\tilde{\rho} = \rho - \rho_c/\rho_c$ avec ρ la densité. L'exposant δ est ce qu'on appelle l'**exposant critique**. Ici, il a pour valeur 4,08 au lieu de 3 pour l'équation de vdw. (mots clés : groupe de renormalisation, lois d'échelle)

3.3 conditions d'équilibre thermodynamique

On a trois conditions formelles classiques : la température, la pression et le potentiel chimique.

Vidéo opalescence critique : 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

Transition

Apparition de nouvelles propriétés physiques. Deux concepts jouent un rôle majeur dans les transitions de phase : le paramètre d'ordre et la brisure de symétrie.

Le **Paramètre d'ordre** est la moyenne thermodynamique d'une observable qui, dans des conditions données, peut prendre plusieurs variables.

4 Transition Ferro/parra

Le paramètre d'ordre est l'aimantation qui peut prendre deux valeurs en l'absence de champ magnétique. L'**énergie libre** ou l'**enthalpie libre du système** présente deux minima de même hauteur.

Si on prend des moments magnétiques indépendants alors la susceptibilité magnétique définie par $\chi = \left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_T$. Puisqu'il n'y a pas de divergence, il n'y a pas de transition de phase.

Caractère d'universalité $\simeq$ Papon, p.211 On trouve que les lois de comportement de grandeur thermodynamique homologues caractérisant ces systèmes (par exemple κ_T ou χ_T) sont très souvent semblables, ce qui est loin d'être le cas pour des transitions de phase du premier ordre. On dit que les phénomènes critiques (au voisinage de la transition du second ordre) ont un **caractère d'universalité** (i.e. le paramètre d'ordre tend vers 0 et les grandeurs thermodynamiques tend vers l'infini).

On peut distinguer trois types de magnétisme :

- **le diamagnétisme** : il apparait lorsqu'il existe une boucle de courant dans le matériau qui est en fait formée par les électrons qui tournent autour du noyau. χ_T est **négatif, petit et indépendant de la température**.
- **le paramagnétisme** : il provient du spin des électrons du système. Les spins, et leur moment magnétique associé, tendent à s'aligner dans la même direction. Cependant, cette tendance est contrarié par l'agitation thermique : cette forme de magnétisme **dépend de la température**. La susceptibilité est **positive**.
- **le ferromagnétisme** : on peut avoir un moment magnétique macroscopique en l'absence de champ magnétique extérieur. l'état où tous les spin sont alignés dans la même direction : il s'agit du ferromagnétisme. On a aussi l'antiferromagnétisme où le moment magnétique total est nul mais il existe deux sous-réseaux dont les spins sont alignés en anti-parallèles.

4.1 Modèle du champ moléculaires

Cette approximation dit du champ moyen est assez proche dans le raisonnement utilisé en physique des liquide pour obtenir VDW. Elle consiste à remplacer toutes les interaction subies par une molécules dans le solide par un champs unique appelé champs moléculaire. On se place dans le modèle d'Heisenberg.

On y introduit les exposant critique pour différente grandeurs thermodynamiques. On remarque cependant que la validité des exposant critique proche de l'isotherme critique n'est pas vérifiée par les résultats expérimentaux.

Universalité des phénomènes critiques $\simeq$ Papon, p.235 On rappelle que pour des transitions du second ordre, l'exposant critique est continue à la transition, i.e. il est continu bien que l'on change d'état. On trouve à l'aide des différentes théorie de champs moléculaires la valeur des exposants critiques :

- que ce soit pour l'aimantation, pour la polarisation électrique ou la grandeur $|\rho - \rho_c|/\rho_c$ au voisinage du point critique $\beta = 1/2$
- pour la susceptibilité généralisée, on a l'exposant généralisé $\gamma = 1$

Bien que les interactions mises en jeu dans les différents système physiques soient différentes, les phénomènes critiques, i.e. le comportement des grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique, s'en ont pas moins un **caractère d'universalité**. La théorie du champ moléculaire prévoit bien le comportement lorsuqe la température est relativement loin de T_c sauf pour les ferroélectrique et les supraconduteurs. Le problème principal de la théorie du champ moléculaire est l'absence de la prise en compte des fluctuations des grandeurs macroscopiques mais également de l'existence d'un ordre à courte distance dans le matériau. Ainsi, expérimentalement, la contribution magnétique à la capacité spécifique C_H ne s'annule pas strictement à la transition T_c contrairement à ce qui est prévu par la modèle de Weiss.

4.2 Microstructures dans les phases ferromagnétiques

On a vu que pour une température en dessous de la température de Curie, les moment magnétiques électroniques individuels d'un matériel ferromagnétique sont tous aligné dans la même direction si l'on examine le matériau à l'échelle microscopique. Cependant, le moment magnétique macroscopique total est inférieur au moment correspondant à la saturation du matériau, on obtient alors cette valeur maximale en présence d'un champ magnétique extérieur. Le matériau ferromagnétique est en rélaité composé de plusieurs petites régions aimantées que l'on appelle domaine. chaque domaine possède une aimantation correspondant à la saturation mais la direction de l'aimantation de chaque domaine varie. La dimension de ces domaines correspond à la minimisation de l'énergie libre du matériau. Il existe des axes privilégiés dans la maille cristalline selon lesquels l'aimantation est orientée.

5 Transitions liquide-solide

✦ **Physique des transitions de phase. Concepts et applications**, Papon, p.86

Il n'existe à l'heure actuelle aucune théorie satisfaisante permettant de prévoir de façon générale les phénomènes de fusion et de cristallisation. Le phénomène de transition n'est pas simple à interpréter à cause du phénomène de **nucléation** qui joue un rôle important.

5.1 Le modèle de Lindeman

Ce modèle est très simpliste. Il consiste à considérer un solide soumis à une augmentation de température. Ce dernier vibre autour de leur position d'équilibre soumis à l'agitation thermique. L'amplitude de ces vibrations augmente avec la température jusqu'à ce que le déplacement atteigne une certaine fraction de la distance interatomique dans le réseau et provoque la fusion du solide. Pour la modélisation, on considère :

- l'énergie des vibrations dans une direction de l'espace $k_B T_f$
- l'énergie potentielle de l'atome (oscillateur harmonique) $1/2kA^2$, avec $A = f a_0$ où a_0 est la distance interatomique
- $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$
- température d'Einstein $T_E k_B = h\nu$

On déduit de l'égalité $k_B T_f = 1/2kA^2$ que f est en réalité une constante, $f = 0,07$. Cependant, cette approche ne permet pas d'expliquer l'existence du phénomène de fusion.

6 Petit plus

6.1 Variables conjuguées (en thermodynamique)

En thermodynamique, l'énergie interne d'un système est exprimée à travers un couple de grandeurs physiques appelé variables conjuguées. Ce couple de deux variables vérifie les propriétés suivantes :

- l'une est intensive et l'autre extensive ;
- leur produit est homogène à une énergie (ou parfois une puissance).