

# LP15 - TRANSITIONS DE PHASE

Année : 2019-2020

Passage : Clément De la Salle

Correcteurs : Nicolas Perez et Léo Mangeolle

## Commentaire général

Le plan en deux parties est classique, mais il faut vraiment faire attention à bien montrer le lien entre les deux parties, et essayer de faire ça dès l'introduction. Quelles sont les idées-force qui structurent la leçon ? Qu'est-ce qu'on va montrer en première partie, et pourquoi la deuxième partie est nécessaire ? Il faut aussi essayer (même si ce n'est pas facile ni très clair) d'articuler la classification d'Ehrenfest (traditionnellement en partie I) et celle de Landau (partie II). Enfin, même si l'on devrait pouvoir se contenter de l'intérêt théorique des transitions de phase, il sera bien vu de vanter leur intérêt dans la vie pratique et concrète de la réalité véritable - la conversion d'énergie via les machines thermiques qui exploitent les enthalpies de changement d'état, la métrologie grâce au point triple par exemple.

## Commentaires spécifiques

### I) Liquide-gaz, 1er ordre, Ehrenfest

Il peut être intéressant de préciser que même si on parle d'une transition, on reste dans une description d'équilibre, il faut donc éviter d'utiliser le mot "potentiel" pour parler de  $F$  et  $G$ , mais plutôt rester sur "fonction d'état". Surtout qu'avec la différence entre spinodale et binodale, on introduit en plus la métastabilité, donc il vaut mieux employer les bons mots dès le début.

Dans cette partie, on parle beaucoup de la concavité de  $F$ , de la construction de Maxwell etc ; c'est évidemment ce qu'il faut faire, mais peut-être que ça sonne un peu abstrait. Une chose certainement à envisager est de tracer les diagrammes  $(G, P)$  et  $(G, T)$  pour montrer la rupture de pente et faire le lien avec la classification d'Ehrenfest (par exemple  $\partial G / \partial P = V$  discontinu indique bien qu'on fait coexister du liquide et du gaz), c'est assez intuitif. D'ailleurs dans le Callen il y a une très jolie figure où on a à la fois  $F$  et  $G$  et on fait le lien entre la rupture de pente et la spinodale. Une possibilité serait aussi de parler de la relation de Clapeyron, qui est sympathique car on peut montrer le diagramme  $(P, T)$  de l'eau et dire que Clapeyron donne l'équation de la ligne de coexis-

tence liquide-gaz.

A propos de Clapeyron, il faut insister sur le fait qu'une transition d'ordre 1 a une enthalpie de changement d'état non nulle, qui se traduit par un palier dans la courbe  $T(t)$  tirée d'une manip (et l'interprétation microscopique est à connaître). D'ailleurs, bien sûr on ne peut pas tout faire, mais la manip du clou chauffé serait certainement beaucoup plus pertinente si on avait en même temps un relevé de température du clou et qu'on pouvait dire "voilà ya pas de palier car c'est d'ordre 2". Au moins, garder ça en tête.

### Transition (?)

Comme c'est important, quelques remarques pour "faire le pont" entre ces deux parties peut-être un peu trop séparées.

Il faut savoir que si "la" transition liquide-gaz est du premier ordre, on peut aussi observer une transition du second ordre avec un équilibre liquide-gaz : il suffit d'augmenter la température jusqu'à atteindre le point critique (le "haut de la cloche" dans le diagramme  $(P, v)$ , le "point d'arrêt" de la ligne de coexistence en haut à droite du diagramme  $(P, T)$ ) ; traverser ce point critique, c'est une transition du second ordre (alors que traverser la ligne de coexistence, ça c'est du premier ordre).

Au passage, c'est là une différence avec la transition ferro-para. Une séparation de phase et une transition du premier ordre sont possibles lorsqu'on a fixé expérimentalement une grandeur extensive (cf Callen). Pour liquide-vapeur, on peut fixer le volume, et obtenir une transition du premier ordre. Pour ferro-para en revanche, tout ce qu'on peut fixer c'est le champ magnétique, pas l'aimantation, et donc il n'y a pas de séparation de phase.

Une autre manière d'essayer de faire du lien serait de noter, un peu (trop ?) généralement, les conditions requises pour obtenir une transition de phase. D'après la classification d'Ehrenfest, il faut une discontinuité dans la fonction de partition  $Z$

ou l'une de ses dérivées. Or, pour une molécule individuelle,  $z$  est  $\mathcal{C}^\infty$ ; donc tant qu'on n'a qu'un nombre fini de molécules,  $Z$  est une combinaison de fonctions  $\mathcal{C}^\infty$  donc le reste. Il faut donc un système infini (en pratique, juste suffisamment grand pour qu'il y ait une "discontinuité", entre guillemets au sens où il devient infiniment peu probable de mesurer le système dans une position intermédiaire au milieu de la discontinuité). D'autre part, si  $Z = z^N$  est factorisable, elle reste encore  $\mathcal{C}^\infty$  : il faut des interactions (ou des covolumes, etc) pour que  $Z$  ne puisse plus se factoriser comme produit des  $z$  de particules indépendantes. Par exemple, pas de transition pour un gaz parfait puisque  $\partial P/\partial V < 0$  partout, alors qu'avec Van der Waals ça peut marcher.

Une dernière chose qu'on peut éventuellement discuter est l'importance de la dimension du système pour l'existence d'une transition de phase. Pour Ising, la discussion à l'arrache de la compétition énergie-entropie donne l'énergie libre d'un défaut  $\Delta F = J - kT \ln N$  à 1D et  $\Delta F = J\sqrt{N} - kT \ln N$  à 2D. Juste pour info cette discussion est insuffisante, pour régler le cas  $d = 2$  il faudrait aussi faire la différence entre ordre discret (Ising,  $S = \pm 1$ ) et ordre continu (Heisenberg,  $S$  vecteur), mais c'est hors sujet.

## II) Ferro-para, 2e ordre, Landau

Ici on adopte l'approche de Landau des transitions de phases, qui repose sur le concept de paramètre d'ordre et de symétrie. Il est bon d'en connaître quelques exemples. A part l'aimantation pour ferro-para (symétrie de rotation brisée), pour liquide-gaz c'est la masse volumique (ou plutôt masse volumique moins  $M_{\text{tot}}/V_{\text{tot}}$ , mais pas de symétrie brisée! - cf Couture & Zitoun); dans un superfluide (resp. dans un supra) c'est la densité

d'atomes condensés (resp. de paires de Cooper), symétrie  $U(1)$ ; dans les cristaux liquides, le paramètre d'ordre nématique (0 en phase désordonnée,  $\pm 1$  en phase nématique); dans les alliages binaires, si on dit  $\text{Cu} = +1$ ,  $\text{Zn} = -1$ , et qu'on prend deux sites adjacents et qu'on fait le produit, en phase désordonnée ça fera 0 en moyenne alors qu'en phase ordonnée ça fera -1.

Concernant l'universalité et les exposants critiques, il faut noter que ce comportement en loi de puissance (et pas exponentiel, ou gaussien, lorentzien, logarithmique...) vient de l'absence d'une grandeur dimensionnée typique, à cause de la divergence de la longueur de corrélation : les phénomènes critiques sont caractérisés par leur caractère multi-échelle. 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.

Notez pour finir qu'il ne faut pas faire le raccourci "Landau = 2e ordre", on peut aussi décrire la métastabilité et les transitions d'ordre 1 avec un terme en  $\phi^3$  dans l'énergie libre.

## Questions posées

- 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 exo V.20.*
- Pourquoi  $C_V > 0$  toujours?  $\partial^2 S/\partial^2 E \leq 0 \Leftrightarrow -1/T^2 C_V \leq 0$
- Il se passe quoi à  $P, T = 0$  dans le diagramme  $(P, T)$  de l'eau?  $P(T) \rightarrow 0$  avec une pente nulle à l'origine. *Cela vient du troisième principe (cf Callen), car  $\frac{\partial P}{\partial T}|_V = \frac{\partial S}{\partial V}|_T$  et  $S$  et toutes ses dérivées sont nulles à l'origine par principe.*



FIGURE 1 – Un exemple de transition de phase du premier ordre.