

# Transitions de phase LP 15

Romain RESCANIERES et Corentin Logé

7 avril 2021

## Sommaire

<b>I Objectifs pédagogiques et disciplinaires</b>	<b>2</b>
<b>II Introduction</b>	<b>2</b>
<b>III Plan détaillé</b>	<b>2</b>
III.1 Transition liquide-gaz : modèle de VAN DER WAALS . . . . .	2
III.1.1 Fluide de VAN DER WAALS . . . . .	2
III.1.2 Chaleur latente. . . . .	4
III.1.3 Point critique . . . . .	5
III.2 Transition paramagnétique-ferromagnétique : modèle d'ISING . . . . .	6
III.2.1 Paramagnétisme de BRILLOUIN . . . . .	6
III.2.2 Hamiltonien d'ISING et champ moyen . . . . .	6
III.2.3 Aimantation . . . . .	7
III.3 Universalité . . . . .	7
III.3.1 Analogies entre les transitions de phase . . . . .	7
III.3.2 Voisinage du point critique . . . . .	7
<b>IV Conclusion</b>	<b>8</b>
<b>V Critique des choix pédagogiques</b>	<b>8</b>
<b>VI Remarques des correcteurs</b>	<b>8</b>
<b>VII Questions des correcteurs</b>	<b>8</b>
<b>VIII Bibliographie</b>	<b>9</b>



FIGURE 1 – Un meme inspiré par un autre homme raisonnable...

## I Objectifs pédagogiques et disciplinaires

- Les transitions de phases ne peuvent apparaître que s'il y a des interactions.
- Notion d'universalité des transitions de phase !

## II Introduction

Diagramme de phase de l'eau. Vous savez que si on modélise la phase gaz par le GP, on n'obtient pas de transition de phase en variant la pression à T fixée. Il faut ajouter des interactions. En fait, cette démarche se généralise pour faire émerger une transition de phase de systèmes très différents.

## III Plan détaillé

### III.1 Transition liquide-gaz : modèle de VAN DER WAALS

#### III.1.1 Fluide de VAN DER WAALS

Hypothèses :

- Modèle de sphères dures
- Fluide homogène
- Interactions entre particules modélisées par un potentiel moyen

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT}$$

On a un terme correctif de volume exclu qui tient compte du volume qu'occupe chaque particule. On a un terme correctif de pression qui abaisse la pression du gaz : c'est une conséquence du potentiel attractif à longue portée.

Tracé des isothermes pour  $T > T_C$ ,  $T = T_C$  et  $T < T_C$ .

Si l'on trace les isothermes données par l'équation de VdW dans le diagramme de Clapeyron, on remarque que pour les températures les plus faibles, il existe une zone du diagramme où  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0$ , c'est-à-dire que  $\chi_T < 0$ , ce qui, on le sait, donne lieu à des systèmes instables du point de vue thermodynamique. Ces zones du diagramme ne sont donc pas viables, et il est nécessaire de remettre en cause nos hypothèses.

Le fluide de VAN DER WAALS possède des zones où  $\chi_T < 0$ . Ces zones correspondent à des états instables hors d'équilibre au sens de la thermodynamique.

Notons d'ores et déjà un point crucial : le fait qu'il existe des zones où  $\chi_T < 0$  ne signifie pas forcément que le modèle de VdW est complètement à revoir. Au contraire, c'est une manifestation du modèle lui-même qui, en quelque sorte, *prédit* la transition de phase. Cette zone a donc un intérêt tout particulier : c'est un lieu où le modèle nous force à regarder de plus près le comportement du système, et à reconsidérer les hypothèses que nous y avons faites.

Une simple observation expérimentale du système permet déjà de remettre en question l'hypothèse d'homogénéité du milieu. Clairement, le milieu n'est pas homogène et présente deux phases. Nous allons tenter de rationaliser leur existence à l'aide de la thermodynamique.

On observe la séparation en deux phases du système dans les zones où  $\chi_T < 0$  : l'hypothèse du fluide homogène n'est plus valable.

Considérons que les deux phases partitionnent le système global en deux sous-systèmes  $A$  et  $B$  qui échangent de l'énergie, du volume et des particules pour demeurer à l'équilibre. Considérons que le système global est fermé et contient  $n$  moles de particules, et déterminons la composition de chacune des phases à l'équilibre lorsque le système est en contact avec un thermostat et un réservoir de volume fixant  $T$  et  $p$ . Le

potentiel thermodynamique adapté est alors l'enthalpie libre totale  $G$ , qui dépend de la variable interne  $n_A$  (quantité de matière de particules dans la phase  $A$ ) et des variables d'état  $T$ ,  $p$  et  $n$ . Or, par couplage faible :

$$G(T, p, n; n_A) = G_A(T, p, n_A) + G_B(T, p, n - n_A)$$

Système = {deux phases  $L$  et  $G$ }.  $n$  moles de particules au total, fixé. Contact avec un réservoir de volume et un thermostat qui fixent  $T$  et  $p \Rightarrow G$  est le potentiel thermodynamique adapté.

$$G(T, p, n|n_L) = n_L \mu_L(T, p) + n_G \mu_G(T, p)$$

Notons  $x = \frac{n_L}{n}$ . Par extensivité de l'enthalpie libre :

$$G_A(T, p, n_A) = G_A(T, p, xn) = xG_A(T, p, n) \quad \text{et} \quad G_B(T, p, n - n_A) = (1 - x)G_B(T, p, n)$$

Finalement :

$$G(T, p, n|x) = x(G_A(T, p, n) - G_B(T, p, n)) + G_B(T, p, n)$$

On pose  $x = \frac{n_L}{n}$  et alors :

$$G(T, p, n|x) = xn(\mu_L(T, p) - \mu_G(T, p)) + n\mu_G(T, p)$$

Tracé de  $G$  en fonction de  $x$  à  $T$  et  $p$  fixées. On insiste sur le fait que seul le cas  $G_G(T, p, n) = G_L(T, p, n)$  permet un équilibre où  $x \neq 0$ , c'est-à-dire un équilibre diphasique. Si on est dans cette situation, toutes les valeurs de  $x$  permettent d'atteindre un équilibre et le titre  $x$  devient une variable interne et plus un paramètre extérieur. Insister sur l'improbabilité de cette situation (on a de la chance de pouvoir la voir!)

A  $T$ ,  $p$  et  $n$  constants,  $G$  doit être minimale par rapport à  $x$ . Comme  $G$  est affine en  $x$ , on a directement les conclusions suivantes si  $G_A(T, p, n) \neq G_B(T, p, n)$  :

- si  $G_A(T, p, n) < G_B(T, p, n)$ , alors  $G$  est minimale si  $x = 1$ , c'est-à-dire que l'équilibre est monophasé en faveur de la phase  $B$  ;
- si  $G_A(T, p, n) > G_B(T, p, n)$ , alors  $G$  est minimale si  $x = 0$ , c'est-à-dire que l'équilibre est monophasé en faveur de la phase  $A$ .

Toutefois, si  $T$  et  $p$  sont telles que  $G_A(T, p, n) = G_B(T, p, n)$ , alors  $G$  est minimale quel que soit le titre  $x$ . C'est-à-dire que l'on peut choisir  $x$  arbitrairement et demeurer à l'équilibre diphasique avec ce titre lorsque  $T$  et  $p$  sont choisies ainsi. Or, pour les phases  $A$  et  $B$  qui sont, elles, homogènes, on a :

$$G_A(T, p, n) = n\mu_A(T, p) \quad \text{et} \quad G_B(T, p, n) = n\mu_B(T, p)$$

donc :

$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)$$

$$x_{\text{éq}} \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)}$$

Animation.

C'est cette nouvelle condition que l'on utilise pour comprendre l'anomalie que l'équation d'état nous avait mise en lumière. En effet, cette condition donne implicitement une relation entre  $p$  et  $T$  dans le cas où l'on considère un équilibre diphasique, ce qui fait qu'à température fixée (c'est-à-dire sur un isotherme dans le diagramme de Clapeyron), la pression est également fixée. On obtient donc un pallier dans le tracé de l'isotherme. On pourrait également montrer<sup>1</sup> que la condition sur les potentiels chimiques donne la valeur

1. C'est la construction de Maxwell. On considère les points  $N$  et  $M$  respectivement intersection du pallier de pression avec l'isotherme de VdW aux petits volumes et aux grands volumes. Alors :

$$\mu(N) - \mu(M) = \int_{M \rightarrow N} v dp = 0$$

de  $p$  où l'on doit positionner le pallier.

La pression  $p_{sat}(T)$  est fixée par la température lors de l'équilibre diphasique.

Tracé des isothermes + palliers en retirant les zones où  $\chi_T < 0$ . Courbes de rosée et d'ébullition.

Remarque : Il existe des zones où  $\chi_T > 0$  mais qui ne sont pas les plus stables : ce sont des états dits métastables.

### III.1.2 Chaleur latente.

La présence d'un palier de pression dans le diagramme de CLAPEYRON implique une discontinuité du volume lors de la transition de phase. Notons  $A$  le point du diagramme où l'on a apparition de la première goutte de liquide et  $B$  celui où la dernière bulle de vapeur disparaît. Alors, si  $T < T_c$ , on a  $v_A \neq v_B$ . Cette discontinuité du volume revient à une discontinuité du potentiel thermodynamique que l'on a utilisé, à savoir  $G$  puisque :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = V$$

Cette discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique fait de cette transition de phase une transition dite du *premier ordre*.

Le volume  $V$  est discontinu à la transition de phase. Or :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}$$

Discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique  $\Rightarrow$  **transition du premier ordre**.

L'égalité des potentiels chimiques en  $A$  et en  $B$  implique que cette discontinuité de volume s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie : c'est la relation de CLAPEYRON. En effet :

$$\begin{aligned} \mu_A(T, p_{sat}(T)) = \mu_B(T, p_{sat}(T)) &\Rightarrow \frac{d\mu_A}{dT}(T, p_{sat}(T)) = \frac{d\mu_B}{dT}(T, p_{sat}(T)) \\ \frac{\partial \mu_A}{\partial T} + \frac{dp_{sat}}{dT} \frac{\partial \mu_A}{\partial p} &= \frac{\partial \mu_B}{\partial T} + \frac{dp_{sat}}{dT} \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \\ -\frac{s_A}{T} + \frac{dp_{sat}}{dT} v_A &= -\frac{s_B}{T} + \frac{dp_{sat}}{dT} v_B \\ s_B - s_A &= (v_B - v_A) \frac{dp_{sat}}{dT} \end{aligned}$$

Comme  $v_B \neq v_A$  et  $\frac{dp_{sat}}{dT} \neq 0$  a priori, on a bien  $s_A \neq s_B$ . On peut au passage remarquer que puisque  $v_B > v_A$ , et que  $\frac{dp_{sat}}{dT} > 0$ , on a  $s_B > s_A$ . On retrouve bien le fait que l'entropie des gaz est supérieure à celle des liquides, que l'on relie au nombre d'états accessibles plus élevé dans les gaz que dans les liquides. En général on définit la chaleur latente de vaporisation  $L_{vap}(T)$  comme étant :

$$L_{vap}(T) = T(s_B - s_A)$$

où, pour éviter de surcharger la notation, on a noté  $s_A$  et  $s_B$  les entropies molaires respectives des états  $A$  et  $B$  à la température  $T$  et à la pression  $p_{sat}(T)$ <sup>2</sup>. Ainsi, on obtient la relation dite de CLAPEYRON :

$$L_{vap}(T) = T(v_B - v_A) \frac{dp_{sat}}{dT}$$

---

Par IPP :

$$\int_{M \rightarrow N} v dp = [pv]_M^N - \int_{M \rightarrow N} p dv$$

Le terme entre crochets donne l'aire rectangulaire comprise entre le segment  $[MN]$  et l'axe des abscisses. L'intégrale est l'aire sous la courbe de l'isotherme. Pour que les deux s'égalisent, il faut que le pallier coupe la courbe en deux aires de mêmes valeurs algébriques.

2.  $L_{vap}(T)$  dépend donc bien uniquement de la température  $T$ .

où encore une fois  $v_A$  et  $v_B$  sont évalués à la température  $T$  et à la pression  $p_{sat}(T)$ .

$$\begin{aligned} \mu_L(T, p_{sat}(T)) = \mu_G(T, p_{sat}(T)) &\Rightarrow \frac{d\mu_L}{dT}(T, p_{sat}(T)) = \frac{d\mu_G}{dT}(T, p_{sat}(T)) \\ \frac{\partial\mu_L}{\partial T} + \frac{dp_{sat}}{dT} \frac{\partial\mu_L}{\partial p} &= \frac{\partial\mu_G}{\partial T} + \frac{dp_{sat}}{dT} \frac{\partial\mu_G}{\partial p} \\ -s_L + \frac{dp_{sat}}{dT} v_L &= -s_G + \frac{dp_{sat}}{dT} v_G \\ \underbrace{s_G - s_L}_{\equiv \frac{L_{vap}(T)}{T}} &= (v_G - v_L) \frac{dp_{sat}}{dT} \\ \Rightarrow L_{vap}(T) &= T(v_G - v_L) \frac{dp_{sat}}{dT} \end{aligned}$$

Remarque :  $s_G > s_L$  le gaz est plus désordonné que le liquide.

On peut relier la chaleur latente à la variation de l'enthalpie molaire au cours de la transformation grâce à :

$$dh = Tds + vdp + \mu dn = Tds \quad \Rightarrow \quad h_G - h_L = T(s_L - s_G) = L_{vap}(T)$$

où la première égalité vient du fait que sur le palier, la pression est fixée (et le nombre total de particules ne change pas). Or, puisque la pression est constante durant cette transformation, l'enthalpie molaire est reliée au transfert thermique lors de la transformation de  $A$  à  $B$ , d'où :

$$h_G - h_L = L_{vap}(T) = q_{L \rightarrow G}$$

Puisque  $L_{vap}(T) > 0$ , on a bien  $q_{L \rightarrow G} > 0$  et il faut fournir de l'énergie sous forme de chaleur au système pour générer la transition de phase. Cette énergie provient en l'occurrence du thermostat. L'état gazeux étant un état où l'intensité des interactions entre particules est beaucoup plus faible qu'à l'état liquide, le fait qu'il faille payer de l'énergie pour passer de liquide à gazeux est clair : on retrouve le sens commun.

Lien avec le coup énergétique de la transition :

Sur le plateau :

$$dG = 0 = dH - TdS \quad \Rightarrow \quad dh = Tds \underset{\text{isobare}}{=} \delta q \quad \Rightarrow \quad q_{L \rightarrow G} = T(s_L - s_G) = L_{vap}(T)$$

$L_{vap}(T) > 0$  implique que le système reçoit le transfert thermique  $q_{L \rightarrow G} > 0$  : c'est le coût de la transition (payé par le thermostat).

### III.1.3 Point critique

Avec le cadre d'étude que l'on s'est donné, on peut également étudier une autre transition : celle qui mène d'un état de mélange liquide-gaz à l'état supercritique.

Retour à l'animation : partir de  $T < T_C$  et montrer que lorsque  $T$  augmente,  $v_L$  tend vers  $v_G$ . Rajouter le fait qu'à  $T = T_C$ , la tangente est horizontale, donc  $\chi_T = +\infty$ .

Pour  $T = T_c$ , on a  $v_L = v_G$  et donc  $L_{vap} = 0$ . Les dérivées premières sont de nouveau continues. On voit que  $\chi_T = +\infty$  au point critique. Or :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

La transition en température au point critique est du **second ordre**.

Transition : on va procéder de même dans une autre situation (ajout d'interaction...)

## III.2 Transition paramagnétique-ferromagnétique : modèle d'ISING

### III.2.1 Paramagnétisme de BRILLOUIN

Rappels des hypothèses : spins scalaires disposés sur un réseau, un micro-état correspond à la donnée des  $(\sigma_i)_i$  Hamiltonien d'interaction avec le champ, déf de  $M$  + équation d'état.

Modélisation :

$$\mathcal{H}_{para} = -B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

On obtient alors :

$$m = \tanh\left(\frac{B}{k_B T}\right)$$

On observe la compétition énergie/entropie (que vous connaissez).

En champ nul : pas d'aimantation moyenne.

Il faut considérer les interactions pour obtenir un état ferromagnétique.

### III.2.2 Hamiltonien d'ISING et champ moyen

Ajout de l'interaction la plus simple possible :

$$\mathcal{H}_{int} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$$

$J > 0$  : intégrale d'échange.

Le couplage rend le problème très complexe. On résout en considérant des fluctuations faibles des spins  $\sigma_i$  autour de leur valeur moyenne  $m$ , et en négligeant les corrélations de ces dernières : c'est l'approche champ moyen. Ainsi :

$$\begin{aligned} \sigma_i = m + \delta\sigma_i \quad \Rightarrow \quad \sigma_i \sigma_j &= (m + \delta\sigma_i)(m + \delta\sigma_j) \\ &= m^2 + m \underbrace{(\delta\sigma_i + \delta\sigma_j)}_{\sigma_i + \sigma_j - 2m} + \underbrace{\delta\sigma_i \delta\sigma_j}_{\text{négligé}} \\ &\approx -m^2 + (\sigma_i + \sigma_j)m \end{aligned}$$

Mais :

$$\sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_i + \sigma_j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} (\sigma_i + \sigma_j) = \frac{1}{2} 2 \sum_{i=1}^N q \sigma_i = q \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Finalement :

$$\mathcal{H}_{int} = J \frac{Nq}{2} m^2 - Jqm \sum_{i=1}^N \sigma_i = \mathcal{H}_0 - Jqm \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

où  $\mathcal{H}_0$  est une constante indépendante du micro-état.

Finalement

$$\mathcal{H}_{Ising} = \mathcal{H}_{para} + \mathcal{H}_{int} \underset{\text{avec le CM}}{\approx} \mathcal{H}_0 - (B + Jmq) \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

### III.2.3 Aimantation

Par analogie, on en déduit :

$$m = \tanh\left(\frac{B + Jmq}{k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{T_C}{T}m + \frac{B}{k_B T}\right)$$

avec  $T_C = \frac{Jq}{k_B}$  la température critique.

Résolution numérique à  $B = 0$  : tracé des deux membres de l'équation autocohérente en fonction de  $m$ , puis de  $m^*(T)$  en fonction de  $T$  à  $B = 0$

$m(T)$  est continue. Or :  $m(T) \propto -\frac{\partial F}{\partial B}$  : la transition est au moins du second ordre.

Pour  $T < T_C$ , on observe un seul état ferromagnétique : le système choisit  $\pm m^*(T)$ . Il y a brisure spontanée de symétrie.

Résolution numérique dans le cas  $B \neq 0$ . Tracé de  $m^*(T)$ , puis de  $m^*$  en fonction de  $B$  pour différentes  $T$ .

Dans le diagramme  $(B, m)$ , à  $T < T_C$ , l'aimantation est discontinue autour de  $B = 0$  : c'est une transition du premier ordre avec le champ  $B$ .

## III.3 Universalité

### III.3.1 Analogies entre les transitions de phase

Tableau des analogies entre les transitions liquide-gaz et ferro-para

Les couples  $(p, v)$  et  $(B, -m)$  sont analogues pour les propriétés de transition de phase.

### III.3.2 Voisinage du point critique

Pour le modèle d'ISING, lorsque  $T \rightarrow T_C^-$ , on peut développer l'équation d'état autour de  $m^*(T) \rightarrow 0$  quand  $B = 0$ . Alors :

$$m \approx \frac{T_C}{T}m - \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 (m)^3 \Rightarrow m(T) = \pm \sqrt{3\frac{T_C - T}{T_C}} \propto |T - T_C|^\beta \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{2}$$

De même, près du point critique, on montre que l'équation de VAN DER WAALS devient :

$$\pi = 4\tau - 6\tau\phi - \frac{3}{2}\phi^3$$

avec  $\pi = \frac{P}{P_C} - 1$ ,  $\tau = \frac{T}{T_C} - 1$  et  $\phi = \frac{v}{v_C} - 1$ . En partant de  $v = v_C$  et en augmentant la température à partir de  $T < T_C$ , on obtient :

$$\phi = 0 \Rightarrow \pi \underset{T \rightarrow T_C^-}{\approx} 4\tau$$

Ainsi, en reportant, on a :

$$6\tau\phi + \frac{3}{2}\phi^3 \underset{T \rightarrow T_C^-}{\approx} 0 \Rightarrow \phi^2 \underset{T \rightarrow T_C^-}{\approx} -4\tau \Rightarrow \phi \underset{T \rightarrow T_C^-}{\approx} 2\sqrt{-\tau}$$

Finalement :

$$|v - v_C| \propto |T - T_C|^{-\beta} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{2}$$

## IV Conclusion

Les similitudes sont-elles liées à l'approche qu'on a choisie (CM) ou à une réalité physique? Quand on compare aux résultats : le CM est faux... Sauf que les exposants critiques sont quand même identiques dans les deux situations! C'est donc bien une réalité physique!

## V Critique des choix pédagogiques

- Pas d'expérience, alors que c'est courant d'en faire une : décision prise pour accélérer les deux 1ères parties et pouvoir passer un temps non négligeable sur les analogies entre les deux transitions.
- Présenter des éléments différents sur les deux transitions : étude à partir du potentiel thermo, chaleur latente, champ moyen, exposant critique.

## VI Remarques des correcteurs

- Préciser qu'on fait l'hypothèse d'un corps pur pour Van der Waals!
- Supprimer la courbe spinodale sur le diagramme de Clapeyron (on en parle pas)
- La leçon fait très théorique : il faut donner un ordre de grandeur de la chaleur latente, montrer l'utilité de celle-ci (transpiration du corps humain, cuisson,...)
- Bien de faire une illustration expérimentale, même sans prendre un point, mais au moins pour présenter la manip' (SF<sub>6</sub>)
- Ne PAS changer la dimension d'une grandeur ( $B$  dans la partie para-ferro), sans la définir à la base à minima
- Ne pas dire "compétition énergie/entropie" : les deux grandeurs n'ont pas la même dimension! Ici, compétition entre une énergie magnétique  $B$  et l'agitation thermique.

## VII Questions des correcteurs

- Validité du modèle de Van der Waals? *Mur de potentiel à faible distance* Origine de la répulsion? *Interaction coulombienne répulsive entre électrons et Pauli* Potentiel plus doux? *Type Lennard-Jones*
- Définition de la spinodale? Les états métastables sont-ils expérimentalement atteignables? *Oui* Raison microscopique de l'existence de ces états métastables? *Minimum local de  $G = f(v)$ . De plus en plus dur d'y rester, car l'écart entre ce min local et le min global évolue en  $(p - p_{\text{sat}})V$*
- Pourquoi faut-il  $\chi_T$  positif pour avoir stabilité? *Signe d'une dérivée seconde de  $G$*
- Une transition d'ordre 3, ça existe? *Pourquoi pas : rien ne l'interdit!*
- GP pas suffisant pour décrire une transition d'ephase? *Y a pas d'interaction, donc pas possibilité de devenir liquide. Et y a pas d'échelle d'énergie dans le problème.*
- Coordonnées du point triple de l'eau?
- Critère d'évolution sur  $G$ ? Lien avec la thermochimie? Pourquoi ne peut-on pas maximiser  $G$ ? *Il y a toujours des fluctuations en thermo!*
- Définition d'un fluide à glissement de température? *Ce n'est pas un corps pur, et il peut y avoir une courbe d'analyse thermique avec  $T$  qui varie lors de la transition à  $p$  fixé. Il faut dire que l'on fait ici l'hypothèse d'un corps pur!*
- Pourquoi est-ce que  $\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)$  impose que  $p$  est unique à  $T$  fixé? Pourrait être plus compliqué? *Le correcteur dit que c'est "sans doute" lié à l'existence de points non physiques (instables), cf. signe des coefficients calorimétriques... Mais c'est pas évident.*
- Allure de  $l_{\text{vap}} = f(T)$ ? *Similaire à  $m = f(T)$  à  $B = 0$ !!!!*
- Ising : pourquoi peut-on limiter la somme aux plus proches voisins? Quel est l'ordre de décroissance de  $J$  avec  $|i - j|$ ?
- $J < 0$ ? *Anti-ferro : même traitement* Origine de  $J$ ? *Interaction coulombienne*
- On néglige  $\delta\sigma_i \delta\sigma_j$  par rapport à quoi? Si  $m = 0$ , on fait comment??? *Euh... Alors, d'un point de vue microscopique, c'est effectivement pas clair si  $m = 0$  (après, c'est le cas para, et dans ce cas, on sait faire sans champ moyen)... Mais l'idée du champ moyen est de virer les corrélations des fluctuations...*
- Pourquoi peut-on travailler avec l'énergie libre  $F$  et pas  $G$  pour ferro-para? *On travaille avec des solides : donc phases incompressibles. Donc choisir  $F$  ou  $G$  revient au même.* Et les ferrofluides? *Ok,*

*dans ce cas, faudrait bosser avec G...*

- Pourquoi peut-on faire des analogies en transitions de phases, de manière générale ? *Vient de la classe d'universalité (des histoires de groupe de symétrie...) : dans une classe, avec la même dimension et que des interactions à courte portée, ils ont tous les mêmes exposants critiques (définis par des considérations thermo).*
- Que se passe-t-il si la dimension augmente ? *On a de + en + de plus proches voisins, donc le CM est d'autant plus celui donné par les plus proches voisins.*
- C'est quoi la théorie de Landau ? Quel est le paramètre d'ordre des transitions étudiées ici ? *Pour ferro-para, c'est  $m$ . Pour liquide-vapeur : on doit choisir une grandeur différente de 0 à basse température et nulle à haute température. Donc, la masse volumique ou la densité du liquide. C'est plus dur, car tout reste isotrope. Et pour normal-supra ? Paramètre d'ordre : fonction d'onde de la paire de Cooper : existe pas en normal et arrive dans l'état supra !*

## VIII Bibliographie

1. Diu de thermo
2. Christophe Texier et Guillaume Roux

# Commentaires/Liste de questions/Biblio LP15 - Transitions de phase

Prépa agreg ENS Paris-Saclay

## 1 Titres alternatifs/Proposition de plan

### 1.1 Titres alternatifs

- Transitions de phase du corps pur - Exemples et applications
- Transitions de phase - Premier et second ordre
- Transitions de phase - Diagrammes d'état

### 1.2 Proposition de plan

Intro : exemples introductifs (linge qui sèche, fusion dans le but de purifier, comportement d'un aimant ...)

#### I- Classification d'Ehrenfest des transitions de phase

- Choix du potentiel thermo
- Classification : premier, second ordre

#### II- Transition liquide-gaz pour le corps pur

- Chaleur latente
- Evolution des grandeurs d'état lors de la transition

#### III- Transition ferro-para

- Énergie libre de Landau
- Paramètre d'ordre
- Description de la transition

Ouverture vers la notion de brisure de symétrie, classes d'universalité...

## 2 Biblio

- BFR Thermo
- Suardet, Thermo
- Blundell, Concepts in thermal physics
- Blundell, Magnetism in condensed matter (pour le ferro-para)
- Diu, Thermo
- Diu, Phy stat
- Ngo, Ngo, Phy stat
- Callen, Thermo et phy stat
- Annett, Superconductivity

## 3 Commentaires et questions

### 3.1 Commentaires sur la présentation

- Plan très cohérent, bien justifié
- Présentation dynamique, avec des exemples assez variés, de bonnes illustrations
- Timing bien maîtrisé
- Pas mal d'aspects théoriques ont été abordés, il faudrait peut-être "adoucir" la présentation en l'agrémentant de quelques chiffres (en les commentant), ou de constatations expérimentales
- Dans l'étude de la chaleur latente, une interprétation microscopique en complément de l'interprétation thermo serait bien
- Donner un peu plus d'ordres de grandeur (pour la chaleur latente notamment)
- Une expérience en cours de leçon, ou dans l'intro serait la bienvenue (sous forme d'une vidéo par exemple pour limiter les ennuis techniques). Concernant la vidéo, l'opalescence critique n'est peut-être pas un choix tout à fait judicieux, à moins d'être sûr de pouvoir répondre à des questions sur ce thème.
- Dans la deuxième partie, le choix d'unités n'était peut-être pas le plus adapté : il serait probablement plus safe de rester en unités "normales", même si c'est plus lourd.
- Dans la même veine, parler plutôt de compétition entre énergie magnétique et énergie d'agitation thermique plutôt que de compétition énergie/entropie, afin de comparer des quantités ayant la même dimension.

### 3.2 Liste de questions

Toutes n'ont pas été posées, mais je les inclus pour vous donner plus d'idées en cas de besoin.

- Allure du potentiel microscopique sous jacent au gaz de Van der Waals?
- Comment le corriger/l'améliorer? Potentiel de Lennard-Jones
- Quelle est l'origine de la répulsion à courte distance? Interaction coulombienne, principe de Pauli
- Comment retrouver la condition d'équilibre?  $\Delta_f G = 0...$

5. Qu'est-ce qu'un fluide à glissement de température?  
Fluide dont le changement d'état n'est pas à température constante lorsque la pression est fixée -> Une des hypothèses sur lesquelles on passe rapidement, mais qui est importante est que le corps dont on étudie la transition doit être **pur**
6. Pourquoi minimiser le potentiel thermo? Différence entre un état métastable et un état instable? Analogie mécanique?
7. Interprétation micro pour le signe de  $L_{vap}$ ? À chercher du côté des interactions, liaisons hydrogène pour l'eau
8. Allure de  $L_{vap}(T)$ ? Ressemble à l'aimantation en fonction de la température
9. Paramagnétisme des métaux?
10. Comment se comporte le système pour des moments magnétiques différents de 1/2? Calcul de Brillouin, cf Ngo/Ngo ou Diu par exemple
11. Origine de l'interaction d'échange? Coulombienne, pas couplage dipolaire
12. Dans l'étude de la transition ferro/para, pourquoi choisir F et pas G comme potentiel thermo? On se base sur le fait que le solide évolue à volume fixé, mais dans les faits ça ne change pas grand chose si on suppose que le solide est une phase condensée idéale
13. Qu'est-ce que la surfusion?
14. Qu'est-ce qu'une transition de phase quantique?
15. Qu'est-ce que la superfluidité? La supraconductivité? La condensation de Bose-Einstein?
16. Dans ces différentes transitions, quel est le paramètre d'ordre?
17. Qu'est-ce que la règle de Trouton? Règle qualitative pour estimer la chaleur latente dans la transition liquide/gaz, cf par exemple Blundell
18. Paramètre d'ordre pour la transition liquide-gaz au delà du point critique? Pas de paramètre rigoureux, ce sont des phase de symétries équivalentes, mais on peut donner un paramètre d'ordre approché avec la différence entre les volumes massiques, par exemple
19. Qu'est-ce qu'une brisure de symétrie? Dans le cas de la transition ferro-para (ou liquide-gaz), à quoi cela correspond-il?
20. Sur le champ moyen : domaine de validité? Comment l'améliorer? Prise en compte des fluctuations?
21. Exposants critiques? Qu'est-ce que c'est? Qu'est-ce qu'une classe d'universalité?
22. La transition ferro-para en champ non-nul est elle du premier ou du deuxième ordre?