LP15 : Transitions de phase

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

Ebauche de plan - Niveau : $\simeq$ L3

Prérequis

- Physique statistique
- Fluide de Van der Waals
- Paramagnétisme de Brillouin

Introduction

Existence de phénomènes qui font intervenir une discontinuité (symétrie, ordre) : assez étonnant en physique.

1 Transition liquide-gaz : modèle de Van der Waals [1],[2],[4]

1.1 Caractéristiques de la transition

- On ne traite que des **corps purs**.
- Modèle :
  - Sphères dures : interction courte portée
  - Correction de pression dues aux interactions longue portée (modélisée par un potentiel moyen)
  - Fluide homogène
- On aboutit à $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$
- Tracer et commenter les isothermes ($T < T_C$; $T = T_C$; $T > T_C$)
- On remarque des zones où $\chi_T < 0$: zones instables.

- Or expérimentalement équilibre diphasique stable (1) : on suppose donc qu'il existe une phase gaz et une phase liquide.
- Système : L+G dans un pressiostat/thermostat, $n = n_L + n_G$ particules au total :

$$\begin{aligned} G(T,P,n) &= n_L \mu_L(T,P) + n_G \mu_G(T,P) \\ &= nx(\mu_L(T,P) - \mu_G(T,P)) + n\mu_G(T,P) \end{aligned}$$

où $x = \frac{n_L}{n}$

- A (T,P) fixé, $dG = 0$ *et* $x \neq 0 \Leftrightarrow \mu_L(T,P) = \mu_G(T,P)$
Il existe donc à T fixée, une relation qui fixe P, d'où le palier de pression observé au SF_6 (animation possible (2))
- Tracé d'isothermes dans (P,v) : montrer les courbes de rosée et d'ébullition, parler des zones $\chi_T > 0$ métatstables

1.2 Chaleur latente

- V(P) est discontinu à la transition de phase, or $V(P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}$: discontinuité d'une dérivée première $\Rightarrow$ transition du 1er ordre.
- Partons de :

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

- Quelques remarques :
  - $v_G - v_L > 0$ et $\frac{dp_{sat}(T)}{dT} > 0 \Rightarrow s_G > s_L$ phase gaz plus désordonnée que phase liquide.
  - $L_{vap} > 0$: on fournit de l'énergie au système pour vaporiser (exemple de la sensation de froid au sortir de la douche)
- Si on veut rajouter une analyse thermo, sur le plateau, on a :

$$\begin{aligned} dG = 0 &= dH - TdS \\ \Rightarrow dh = Tds = \delta q &= q_{L \to G} = T(s_L -_G) = L_{vap}(T) \end{aligned}$$

1.3 Point critique

- Animation (2) où on peut modifier changer la température. Montrer que :

$$T \to T_C \Rightarrow v_L \to v_G \Rightarrow L_{vap} \to 0$$

- v est continu mais on a une tangente horizontale : $\chi_T \to \infty$, dérivée seconde discontinue, et donc transition du 2e ordre

- Potentiellement manip de l'opalescence (1)

2 Transition para-ferro : modèle d'Ising (version [6]) OU Transition para-ferro (ci-dessous) [3],[4],[5],[6]

2.1 Approche phénoménologique et paramètre d'ordre [5]

- Vidéo ou manip pour illustrer la transition para-ferro avec le clou

- On part du constat où il ya deux phases (phénoménologique), et on suppose que l'une est plus symétrique que l'autre (au sens désordonné, donc plus de symétries)

- **Hyp 1 : On se donne un paramètre d'ordre Φ tel qu'il est nul dans une phase de haute symétrie, et non nul sinon**

- Pour la transition para-ferro, on a donc $\Phi = m$

2.2 Théorie de Landau [5]

- **Hyp 2 : On suppose que l'énergie peut être développée en polynômes du paramètre d'ordre où l'on conserve les termes vérifiant la symétrie du problème.**

- Ici, on a :

$$F(m) = F_0 + a_2 m^2 + a_4 m^4 + ...$$

  (on développe sur autant de termes qu'il en faut pour rendre compte du comportement du système. Ici, on s'arrête à $o(m^4)$.)

- Animation pour montrer le tracé de $F(m)$ pour différentes valeurs de a_2

- On suppose $a_4 > 0$ pour borner F. On voit que pour $a_2 > 0$, on a $m = 0$, et pour $a_2 < 0$, on a $m \neq 0$. C'est donc ce coefficient qui pilote la transition et qui doit dépendre de T.

- On se donne donc :

$$a_2 = \tilde{a_2}\left(\frac{T - T_C}{T_C}\right)$$

On distingue trois cas :

  - $T > T_C \Rightarrow a_2 > 0$: seul $m = 0$ est stable, l'aimantation est donc nulle. Phase désordonnée.
  - $T = T_C \Rightarrow a_2 = 0$: état critique, palier d'aimantation
  - $T < T_C \Rightarrow a_2 < 0$: deux aimantations non nulles stables : phase ordonnée.

- Retour sur l'animation en faisant varier a_2

2.3 Brisure spontanée (et forcée - à traiter uniquement s'il y a le temps) [3]

- Source microscopique de l'aimantation : orientation des spins sur un réseau
- Donner l'hamiltonien d'Ising.

2.3.1 Cas $B = 0$: brisure spontanée

- On remarque que H_{Ising} est inchangé par retournement de tous les spins (opération de parité). La distribution de probabilité de l'aimanation doit donc être paire, et donc $\langle m \rangle = 0$.
- Manifestement ce n'est pas le cas (aimantation non nulle pour $T < T_C$: on a brisure spontanée de symétrie.
- L'approche probabiliste signifie juste que les deux configurations $m > 0$ et $m < 0$ sont équiprobables.

2.3.2 Cas $B \neq 0$, à $T < T_C$: brisure forcée (s'il y a le temps !)

- La symétrie disparaît : H_{Ising} n'est plus conservé par renversement du spin.
- On introduit un terme de couplage dans F :

$$F(m, B) = F_0 + a_1 Bm + \tilde{a_2}\left(\frac{T - T_C}{T_C}\right) + a_4 m^4$$

- Animation : montrer la déformation du profil de $FF(m, B)$ en fonction de la valeur de B.
- Animation : Apparition de zones métastables (analogue liquide-vapeur).

- Ici, c'est le champ qui brise la symétrie.

Les deux transitions sont différentes, et la théorie de Landau en rend bien compte :

- Pour la transition due à T, à $B = 0$, $m = -\frac{\partial F}{\partial B}$ continue : la transition est au moins du second ordre.
- Pour la transition due à B, à $T < T_C$, $m = -\frac{\partial F}{\partial B}$ discontinue dans le diagramme (m, B) : la transition est du premier ordre

Conclusion

Ouvertures possibles vers :

- universalité
- fouloscopie
- banc de poissons ou vol d'oiseaux

Bibliographie : démonstrations et exemples

1 Diu, Thermo, chap 7, et supplément I p.652

2 BFR, Thermo, chap 11

3 Texier, Physique statistique, chap 10 p.219 pour la transition para-ferro

4 Diu, Physique statistique, chap 3
   - Complément A (Para et Dia) et J (ferromagnétisme)
   - Complément G pour la transition liquide-gaz et l'éq. d'état de VdW.

5 Statistical Mechanics of Phase Transitions, J.M.Yeomans (cours d'Oxford), chap 4.2 p.54

6 CR LP15 Romain R (pour les questions et remarques de ChGr)

Manipulations, ressources

- (1) Opalescence critique et coexistance stable de deux phases: vidéo ou bien setup cellule SF_6 + bain thermostaté (cf MP06)
- (2) Animations python pour les isothermes de VdW
- (3) Manip/vidéo de la transition para-ferro avec le clou et le chalumeau, cf MP06
- (4) Animation python