

## 7-Transitions de phase (T2)

### manipulations possibles :

- Surfusion de l'air
- Température de Curie
- Isothermes SF6
- Chaleur latente azote liquide

### Notes sur les manipulations :

Surfusion en prépa et quali  
Curie quantitatif :

- pas à  $B=0$
- On pourrait changer force  
• poids de aimant  
d'aimant. On pourrait varier  $m$  et  
→  $m=0$
- temps de réponse thermocouple.

### Niveau : L3

prérequis : Principes de la thermo. Potentiels thermo (dont  $G$ ),  
Equilibre thermo, Bases de magnétisme (aimantation, champ magnétique, spin).

### Introduction

quand on chauffe glace, fond à  $0^\circ\text{C}$ .  
quand on chauffe eau, bout à  $100^\circ\text{C}$ . à Palm.  
Ces changements d'état ex. de tran de  $\varphi$ .  
Mais  $\varphi$  ?

Phase : région d'un syst thermo où grand intensives -  $P, T$ , densité, indice optique... - varient de manière continue dans espace.

ex : eau liquide une  $\varphi$ , glace une autre  $\varphi$ . Entre 2  $\varphi$ , au moins 1 prop intensive varie de manière discontinue.

Transi de  $\varphi$  : passage d'une  $\varphi$  thermodynamiquement stable à une autre sous l'effet d'une modification des conditions extérieures, souvent  $T$ .

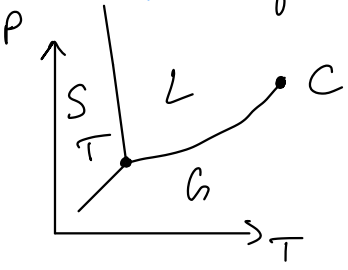
Changements d'états pas seuls ex de  $t$  de  $\varphi$ . Un matériau ferus  $\rightarrow$  para  $T > T_c$  et perd son aimantation spontanée. Néal  $\rightarrow$  supra  $T < T_c$ . Ce sont aussi des  $t$  de  $\varphi$ .

Objectif leçon: construire le cadre therm qui permet de comprendre et classifier ces différentes transitions. On commence avec le connu: changements d'état classiques du corps pur.

I - Transitions du 1<sup>er</sup> ordre: les changements d'état

A) Diagramme (P,T) d'un corps pur

$\rightarrow$  S, L et G uniquement



$T(273,15^{\text{K}}; 611 \text{ Pa})$   
 $C(647,31^{\text{K}}; 221,2 \text{ bar})$

pour corps pur, état therm fixe par 2 para intensifs, typiquement T et P.

Expérimentalement on observe 3 domaines S, L, G séparés par des courbes de coexistence. Chaque pt du diagramme (P,T) représente un état d'équilibre

dans une zone: une seule  $\varphi$   
 sur une courbe: deux  $\varphi$  coexistent  
 à T: 3  $\varphi$ .

$R_f$ : pente négative courbe SL eau (bismuth, gallium, silicium, ...)  
 on verra Clapeyron

B) Enthalpie libre et coexistence des  $\varphi$

on s'intéresse à décrire thermodynamiquement un changement d'état.

Transfo typiquement à  $P$  et  $T$  ext fixés (monobare et monotherme) → potentiel adapté et l'enthalpie libre  $G = H - TS = U + PV - TS$  qui doit être minimale à l'éq. (2nd principe  $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{reste} \geq 0$ ).

Corps pur de masse  $m$  sous deux phases (1) et (2).  $m = m_1 + m_2 \cdot x_1 = \frac{m_1}{m}$  le titre massique.

$-\frac{Q}{T_0}$  puis 1<sup>er</sup> p<sup>er</sup>.

$$G(T, P, m; x_1) = m [x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)]$$

↓ paramètres de contrôle    
 ↕ variable extensive    
 ↓ massiques phases pures.

Si  $g_1 > g_2$   $G$  et  $x_1$  minimum en  $x_1 = 0 \rightarrow$  tout en phase 2  
 Si  $g_1 < g_2$   $G$  et  $x_1$  minimum en  $x_1 = 1 \rightarrow$  tout en phase 1  
 Si  $g_1 = g_2$ ,  $G$  indépendante de  $x_1 \rightarrow$  coexistence possible en toutes proportions  
 $\Rightarrow$  Conditions d'équilibre entre 2 phases

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad \left( \text{ou } \mu_1 = \mu_2 \text{ (car } \mu = g \text{ pour corps pur)} \right)$$

$h = \sum \mu_i \cdot m_i$

égalité est 1 eq pour 2 inconnues  $(T, P) \rightarrow$  courbe dans le plan  $(P, T) \rightarrow P = \Pi(T)$   
 syst. diphasé monovariant.

Au point triple  $g_1(T, P) = g_2(T, P) = g_3(T, P) \rightarrow$  invariant un point.

C) Chaleur latente et Relation de Clapeyron

Sur la courbe de coexistence  $g = g_2$  donc au passage de la courbe  $\rightarrow$  changement d'état  $G$  continue mais pas ses dérivées 1<sup>er</sup> ord.

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s \quad \left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v$$

$$v_{\text{eau,liq}} \sim 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad v_{\text{eau,vap}} \sim 1,7 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Si  $s_1 \neq s_2$  et/ou  $v_1 \neq v_2$ , les dérivées  $1^{\text{er}}$   $\rightarrow$  signature  
 $1^{\text{er}}$  ordre, en y reliant. (He sol  $\rightarrow$  superfluide à  $4\text{K}$   $\Delta S = 0$   $\Delta v \neq 0$  sol/liq  $\Delta S > 0$   $\Delta v \sim 0$ ).

Discontinuité d'entropie

ou réversible  $\rightarrow$  (quasi statique)

Monotherme  $\Delta S = \frac{Q}{T} \Rightarrow Q \neq 0$  c'est la chaleur latente de transition

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T \Delta S$$

$$L_{1 \rightarrow 2} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} = T (s_2 - s_1) \neq 0$$

enthalpie massique de changement d'état  
 $> 0$  sens  $\rightarrow$ .

ODh eau  $L_{\text{vap}} \approx 2260 \text{ kJ/kg}$   $L_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ/kg}$ .

Vaporiser 1L d'eau  $\Leftrightarrow$  chauffer 5,4L d'eau de 0 à 100°C  
 $\rightarrow$  transpiration + machine thermique.

$\rightarrow$  Lien  $L_{1 \rightarrow 2}$  diagramme  $\rightarrow$  Clapeyron

deux points sur la courbe de coexistence

$$(A) \quad g_1(T, \pi(T)) = g_2(T, \pi(T)) \text{ en A}$$

$$(B) \quad g_1(T+dT, \pi(T+dT)) = g_2(T+dT, \pi(T+dT)) \text{ en B.}$$

$$B-A \Rightarrow dg_1 = dg_2$$

$$\rightarrow -s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

soit  
 pentes  
 diagramme

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T \Delta v_{1 \rightarrow 2}}$$

Thermo  
 Relation de  
 Clapeyron  
 méca

Vaporisation  $L > 0, \Delta v > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$

Pour la fusion, pour la plupart des corps  $L > 0, \Delta v > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$   
 Pour l'eau  $\Delta v < 0$  (glace moins dense) pente négative.

$\Delta v_{S \rightarrow L} \gg \Delta v_{L \rightarrow V}$  donc pente S/L presque verticale.

### C) Illustration: fusion de l'étrair

En préparation, Courbe de refroidissement.

Trois Régimes:

- Refroidissement liquide  $T \downarrow$
- Plateau à  $T_{fus} \sim 232^\circ C \rightarrow$  palier de solidification. -  $L_{fus}$  compense pertes thermiques.
- Refroidissement solide  $T \downarrow$

Juste avant le plateau,  $T \downarrow$  sous  $232^\circ C \rightarrow$  retard à la transition, surfusion. Liée à Nucleation. Existence de cet état métastable est caractéristique des transitions du 1<sup>er</sup> ordre. Image minimax.

On a un changement d'état avec chaleur latente, y'a un truc du diagramme P,T qu'on a ignoré  $\rightarrow C$ .

### III] Point critique et classification des transitions

#### A] Le point critique de la transition $L \rightarrow V$

Diagramme  $P, V \rightarrow$  palier de coexistence  $v_L$  et  $v_g$   
 isothermes d'Andrews se rapprochent.

A  $T = T_c \quad \Delta v = 0 \quad \frac{dP}{dT}$  et  $T_c$  finies

$\Rightarrow$  Clapeyron donne  $L = 0$ .

Application  
 $CO_2$  supercritique

A  $C$ , la transition  $L-V$  change de nature: les dérivées premières de  $g$  (entropie, volume) deviennent continues, mais les

dérivées secondes (compressibilité, capacité thermique) divergent. On passe d'une transition avec chaleur latente à une transition continue. Cela nous amène à classer les transitions de phase.

## B) Classification 1er / 2e ordre

2 approches : une historique due à Ehrenfest en 1933 et une moderne due à Landau en 1937

Ehrenfest propose de classer tran selon l'ordre de la première dérivée discontinue de  $g$ .

1<sup>er</sup>  $\frac{\partial g}{\partial T} \Big|_P = -S$   $\frac{\partial g}{\partial P} \Big|_T = v$  compressibilité isotherme

2<sup>e</sup>  $\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \Big|_P = -\frac{C_p}{T}$   $\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} = -v\chi_T$   $\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = v\alpha$  coef dilata-tion isobare

Si 1<sup>er</sup> discontinue  $\rightarrow$  1<sup>er</sup> ordre  $\rightarrow$  changement d'état

Si 1<sup>er</sup> continues et 2<sup>e</sup> discontinue  $\rightarrow$  2<sup>e</sup> ordre

on pourrait continuer mais pas vraiment observé (prix Nobel 2016)

⚠ au C, 2<sup>nd</sup> divergent, plus fort que juste discontinues!  
n'a pas vraiment de case chez E

$\Rightarrow$  Landau plus simple et plus robuste. Repose sur la notion de paramètre d'ordre :  $= 0$  dans une  $\varphi$ ,  $\neq 0$  dans l'autre. Vaie continument. Transition avec et sans paramètre d'ordre. On distingue alors seulement 2 catégories d'ordre

	1 <sup>er</sup> ordre	2 <sup>e</sup> ordre
Paramètre $\varphi$ d'ordre	sans	avec
chaleur latente	oui ( $L \neq 0$ )	non ( $L = 0$ )

coexistence $\varphi$	oui	non
Etats métastables	oui	non
$g$	continue	continue
dérivées 1 <sup>er</sup> $g$	discontinues	continues
dérivées 2 <sup>o</sup> $g$	discontinues	discontinues ou divergentes
$\varphi$	$S \leftrightarrow L \rightarrow V$	point critique ferro $\rightarrow$ para

pour transition continue, paramètre d'ordre.

$\varphi \neq 0$  dans la phase ordonnée (basse  $T$ )

$\varphi = 0$  ———— désordonnée (haute  $T$ )

Liq-gaz à  $C$   $p - p_C$

Ferro-para Aimantation  $M$

(supra-normal Densité de paires de Cooper)  
Nématique isotrope Tenseur d'ordre 2

On va maintenant étudier plus en détails un autre exemple de transition du 2<sup>o</sup> ordre  $\rightarrow$  ferro para

### III - Transitions du 2<sup>o</sup> ordre : ferro-para

#### A) Mise en évidence expérimentale

Un matériau ferro a  $M$  spontanée même avec  $B_{ext} = 0$   
 Fe, Ni, Co, ... Si on chauffe au dessus de  $T_C$  Curie  
 $\rightarrow$  para  $M = 0$  si  $B_{ext} = 0$ !

On va voir ça expé et mesurer  $T_C$  du fer.

Manip thermocouple type K. bec Nekoz

Incertitude type A accroche et labe

Incertitudes : thermocouple (voir notice)  
Temps de réponse thermocouple  $\rightarrow$  Systematique

Valeur tabulée  $770^\circ\text{C}$  pour le fer pur.

$R_g$  : Poids  $\xrightarrow{\lim_{m \rightarrow 0}}$  + pas à champ nul  $B_{ext} \rightarrow 0$

Différence avec l'étain : pas de plateau,  $T$  varie continuellement et  $n$  aussi

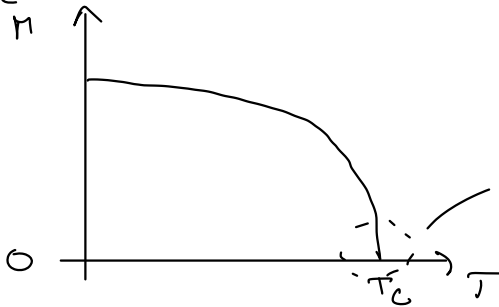
on va formaliser

### B) Paramètre d'ordre et brisure spontanée de symétrie

On a introduit  $\psi$ . Ici  $\psi = n$

$$n(T) = \begin{cases} \neq 0 & \text{si } T < T_c \text{ (phase ferro ordonnée)} \\ = 0 & \text{si } T > T_c \text{ (phase para désordonnée)} \end{cases}$$

$n \rightarrow 0$  pas de saut : continue.  
 $T \rightarrow T_c$



dérivée seconde infini

de matériau est isotrope : aucune direction n'est privilégiée a priori

Dans la phase para, en moyenne on a une aimantation nulle.  
Dans la  $\psi$  ferro, le syst. brise la symétrie spontanément : choisit une direction (arbitraire,  $C\mathbb{I}$ ).

$\Rightarrow$  brisure spontanée de symétrie

on va maintenant construire un modèle physique minimal pour décrire cette trans :



## C) Modèle phénoménologique de Landau

Elegance : repose sur arguments de symétrie, sans nécessiter modèle micro.

Idee : Autour de  $T_c$ ,  $\eta$  est petit. On développe l'enthalpie libre en puissance de  $T$ . Quels termes retenir?

$G(T, \eta) = G(T, -\eta)$ . Pour  $\eta$  scalaire (selon un axe fixe) seules les puissances paires apparaissent :

$$G(T, \eta) = G_0(T) + \alpha(T)\eta^2 + \frac{1}{2}\beta(T)\eta^4 + \dots$$

Si  $\beta < 0$ ,  $G(T, \eta) \xrightarrow[\eta \rightarrow \infty]{-}$  et la minimisation donne une  $\eta \propto$  donc  $\beta > 0$  (au voisinage de  $T_c$ ).

Cherche le minimum à  $T$  fixé

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2\alpha\eta + 2\beta\eta^3 \Rightarrow \eta[\alpha + \beta\eta^2] = 0$$

2 cas :

• soit  $\alpha > 0$  seule solution  $\eta = 0 \rightarrow$  para  $G(\eta)$  parabole



•  $\alpha < 0$  2 sol  $\eta = 0$  est un maxima local

Deux minima symétriques  $\eta = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}$



le système choisit un des deux puits  $\rightarrow$  brisure spontan.

slide

de transition a lieu quand  $\alpha$  change de signe. de Ansatz de Landau c'est d'utiliser la forme la plus simple  $\alpha(T) = a(T - T_c)$   $a > 0$

$$\eta \propto \sqrt{T_c - T} \quad \text{pour } T \rightarrow T_c$$

Exposant  $\frac{1}{2}$  noté  $\beta$  est un exposant critique. C'est la valeur de l'approximation de champ moyen. Expt plutôt  $\sim 0,34$  en 3D.

Vérifions pas de chaleur latente.

$$T > T_c \quad n=0 \Rightarrow G = G_0(T) \quad S = \frac{dG_0}{dT}$$

$$T < T_c \quad n^2 = \frac{a(T_c - T)}{B} \quad G = G_0(T) - \frac{a^3 (T_c - T)^3}{B}$$

$$S = \frac{dG_0}{dT} + \frac{3a^3 (T_c - T)^2}{B}$$

$$= \frac{dG_0}{dT} \quad \text{pour } T = T_c$$

$$\Delta S = 0!$$

Au point critique de la transition liquide-vapeur, le  $\psi$   $p$ - $p_c$  s'annule lui aussi en la puissance

$\Delta p \propto (T_c - T)^\beta$  et  $\beta$  est le même que pour  $p$  et  $\rho$ .

Deux syst physiquement très différents partagent m  $\beta$ .  $G$  n'est pas un hasard  $\rightarrow$  phénomène d'universalité!

$\beta$  dépend que de la dimension de l'espace (1D, 2D, 3D) et de la symétrie du param d'ordre  $\psi$  (scalaire, vecteur, tenseur, ...) (et partie des interactions, généralement courts)

On parle de classe d'universalité  $(d, m)$

La compréhension profonde de cette universalité est venue avec le groupe de renormalisation de Kenneth Wilson prix Nobel 1982

Conclusion on a vu que l'acche Thermo permet de distin-  
quer 2 types de tran de  $\varphi$ . Pour le 2<sup>nd</sup>  
ordre, l'universalité des exposants Critiques montre  
que cette physique dépasse largement les ex. particuliers  
traités ici: c'est un cadre qui s'applique à toutes  
les transitions continues et on aurait aussi pu parler  
de supraconductivité ou de cristaux liquides.

Biblio: Du Thermo  
Fillette  
Cours Thierry Hocquet  
Théorie de Landau.

Pérez Thermo  
Bellier Expériences de physique  
Ebc (étain)