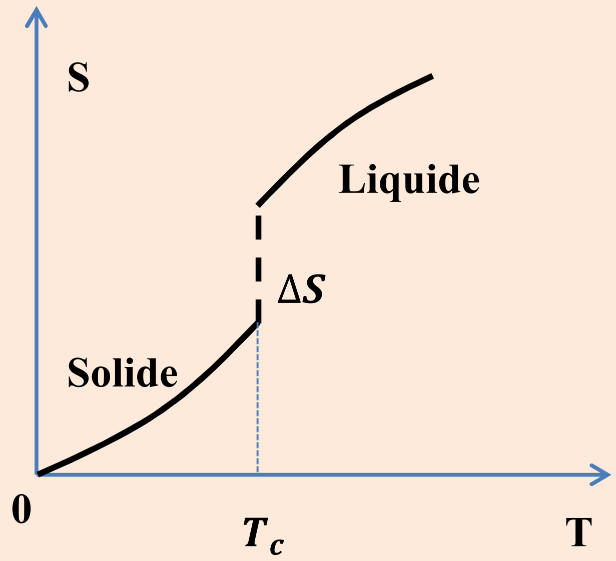
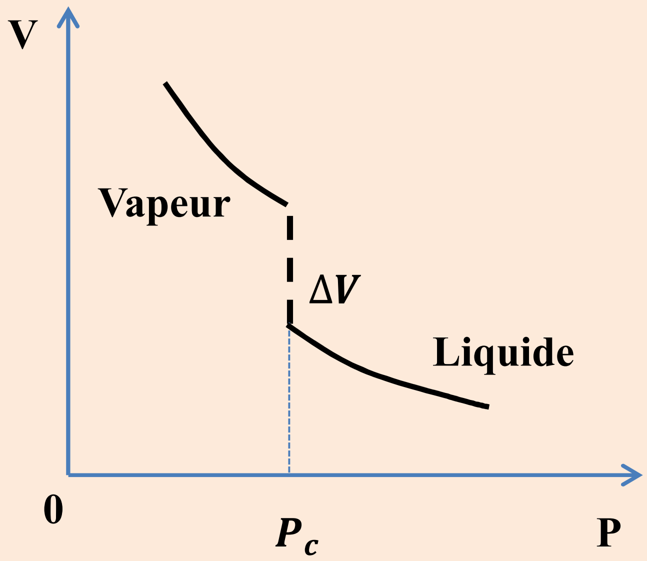
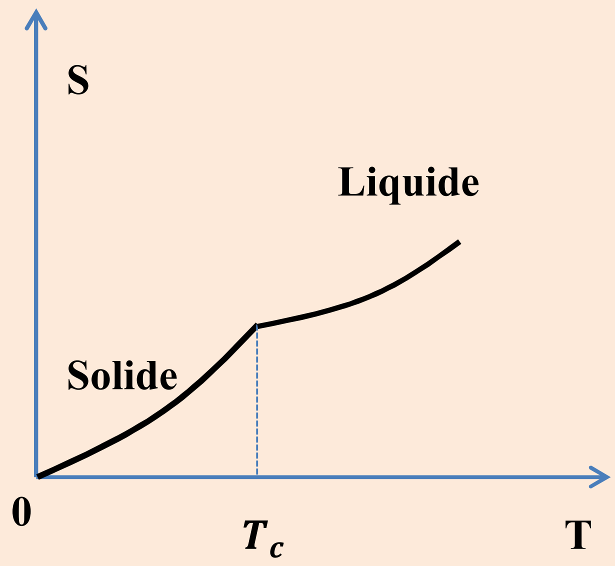


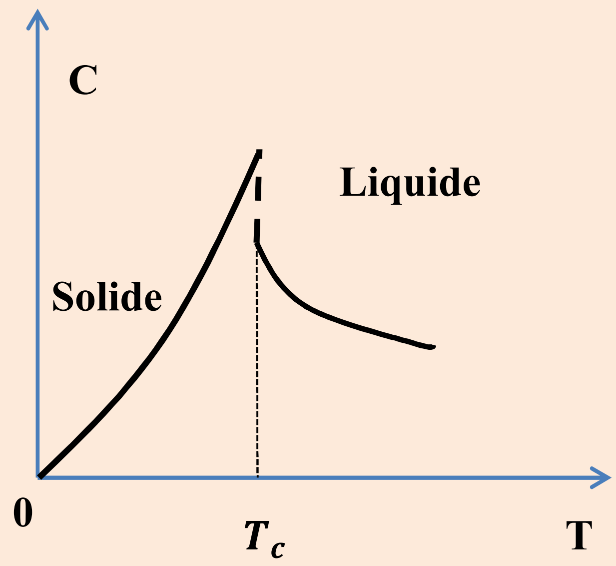
Dans le cas de la fusion de la glace, la transition nécessite une chaleur latente donc une variation de l'entropie ($\Delta \boldsymbol{S} > \mathbf{0}$).
Puisque l'entropie est la dérivée de l'énergie libre $S = -(\partial F/\partial T)_V$,
Cette transition est du premier ordre.

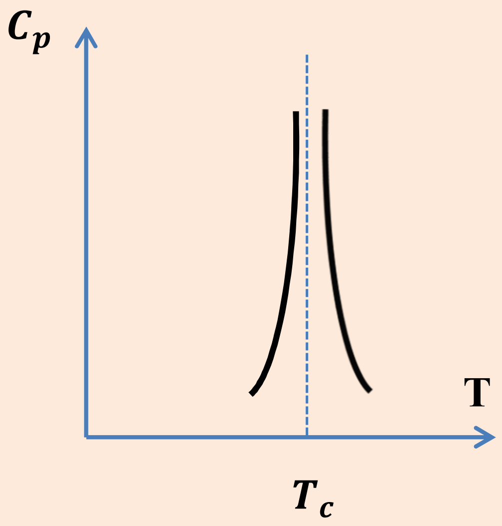


Dans le cas de la vaporisation de l'eau, la transition nécessite une chaleur latente donc une variation du volume ($\Delta \boldsymbol{V} > \mathbf{0}$).
Puisque le volume est la dérivée de l'énergie libre V$= -(\partial F/\partial P)_T$,
Cette transition est du premier ordre.

Une transition accompagnée par une entropie continue mais une discontinuité dans la chaleur spécifique C, qui est la dérivée de l'entropie, est du second ordre.



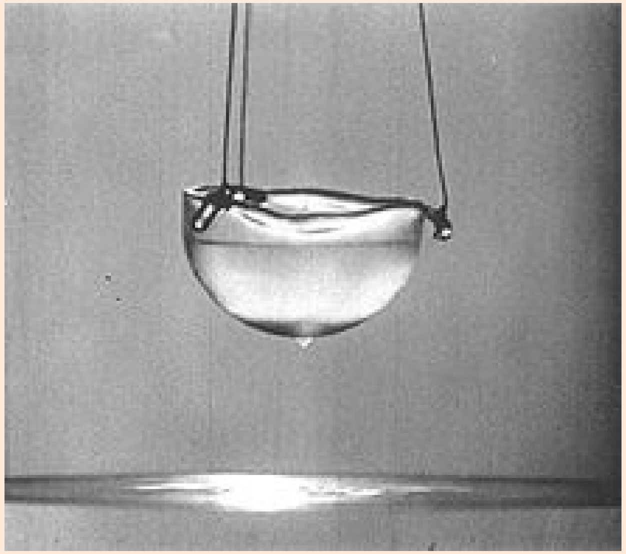




Dans plusieurs transitions du second ordre, l'énergie spécifique diverge à la température de transition.

La transition λ c-à-d la transition superfluide dans l'helium 4 liquide.

La transition λ, qui est continue et sans chaleur latente. En dessous de la température critique de 2,17 kelvins, (soit −270,98 °C), qui est appelé le point lambda (λ), l'hélium 4 subissait une transition de phase. Il passait d'un état liquide à un autre aux propriétés sensiblement différentes. En effet, l'expérience, confirmée par la suite, montra que ce nouvel état de l'hélium conduisait très bien la chaleur, ce qui ne pouvait s'expliquer que par une faible viscosité.



Hélium superfluide : la goutte en dessous du récipient suspendu est formée par le « glissement » (la remontée par capillarité) de l'hélium liquide issu de l'intérieur du récipient le long des parois. https://fr.wikipedia.org/wiki/Superfluidit%C3%A9

La transition paramagnétique-ferromagnétique dans les matériaux magnétiques.

Pour un cristal paramagnétique parfait (**N** spins **1/2** indépendants dans **V**) soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{B} = B\vec{e_Z}$, l'aimantation (moment magnétique total par unité de volume) est donnée par équation paramagnétique de Langevin :

$$M = \frac{N}{V}\mu tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

L'aimantation a comme unité l'Ampère par metre: **A.m^{-1}**

où $\mu = {}^{g\mu_B}/_2$. En particulier, l'aimantation en champ nul M_0 est nulle et la susceptibilité en champ faible suit la loi de Curie.

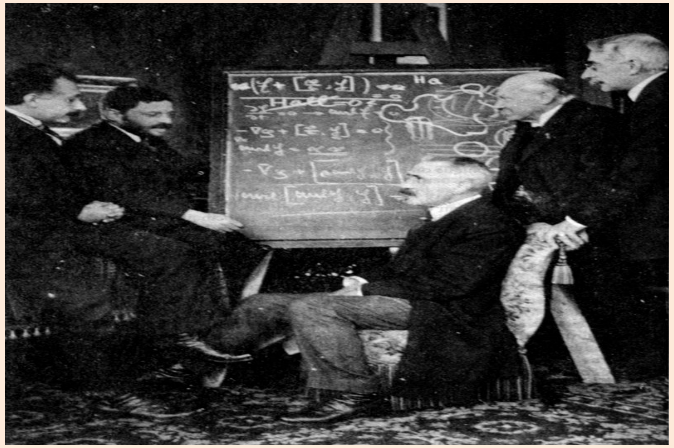
En physique du solide, la **loi de Curie** énonce que la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température.

$$\chi_m = {}^{C}/_{T}$$

C est une constante parfois appelée constante de Curie.

Expérimentalement, on constate que le comportement ferromagnétique disparaît au profit d'un comportement paramagnétique pour $T > T_C$ température de Curie (pour le fer, $T_C = 1043\ K$).

- Paramètre d'ordre : $M_0 = 0$ dans la phase désordonnée (para) et $M_0 \neq 0$ dans la phase ordonnée (ferro).
- Brisure spontanée de symétrie quand on passe de para (phase la plus symétrique) à ferro (moins symétrique).



Albert Einstein, Paul Ehrenfest, Paul Langevin, Heike Kamerlingh Onnes et Pierre Weiss chez Kamerlingh Onnes à Leyde aux Pays-Bas.

La transition ferro-para en champ nul est une transition de phase du second ordre
Pas de coexistence de phase en $\boldsymbol{T = T_C}$.

- Pas de variation d'entropie ni de chaleur latente.
- Continuité du paramètre d'ordre en $\mathrm{T} = \boldsymbol{T_C}$.
- Divergence des susceptibilités (i.e. $\boldsymbol{C_V}$ ou $\boldsymbol{\chi}$) en $\boldsymbol{T = T_C}$.

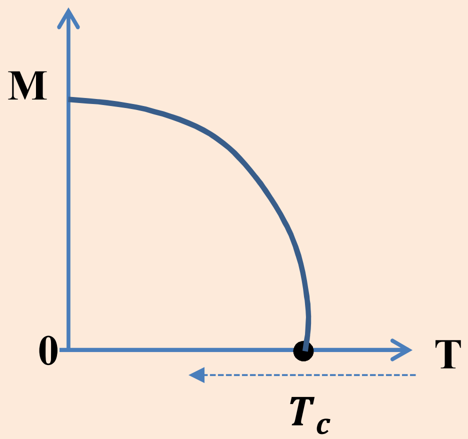
Le point ($\boldsymbol{B = 0}$, $\boldsymbol{T = T_C}$) est appelé point critique. Au voisinage de ce point, les paramètres du système suivent des loi de puissance en fonction de $\boldsymbol{T - T_C}$. On définit alors les exposants critiques $\boldsymbol{\beta}$ et $\boldsymbol{\gamma}$ tels que :

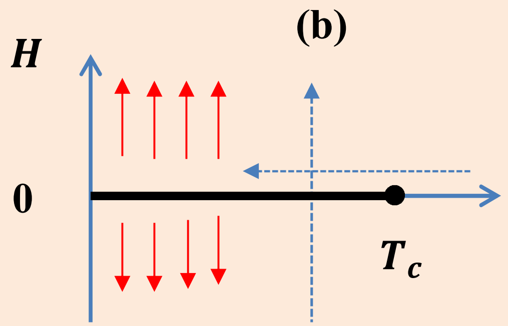
- Aimantation en champ nul : $\boldsymbol{M_0(T) \sim (T_C - T)^{\beta}}$ pour $T \lesssim T_C \Rightarrow$ on mesure $\beta \sim 0{,}36 \pm 0{,}02$
- Susceptibilité magnétique en champ faible :
  $\chi(T) \underset{B \to 0}{=} \lim \frac{\partial M}{\partial B} \sim (T_C - T)^{-\gamma}$ pour $T \lesssim T_C$ et $\chi(T) \sim (T - T_C)^{-\gamma'}$ pour $T \gtrsim T_C \Rightarrow$ on mesure $\gamma \simeq \gamma' \simeq 1{,}35 \pm 0{,}05$

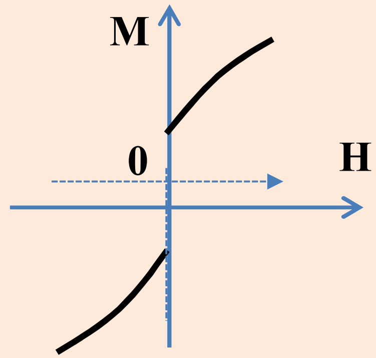
Certains matériaux montrent, en fonction des conditions, les deux types de transitions de 1[er] et de 2[ème] ordre.

Soit un matériau placé sous l'effet d'un camp magnétique externe, H.

Si la température $T < T_c$, l'aimantation M change de signe, de moins vers le plus quand le camp externe H passe de la direction négative à la direction positive (chemin b sur la figure), c'est une transition de 1[er] ordre. Pour H négative; les spins du matériau magnétique s'alignent dans la direction négative macroscopiquement. Ils changent subitement de direction lorsque le champ externe devient positive. Ainsi, pour $T < T_c$, une magnétisation infime persiste même lorsque $H \to 0+$. De même le signe est négatif, $M < 0$, quand $H \to 0-$. On appelle ce phénomène la magnétisation spontanée.







Si la température $T > T_c$, la magnétisation change doucement à $H = 0$ sans aucune singularité. D'un autre coté, si on maintient le champ magnétique externe infiniment petit, $H \to 0+$, et la température diminue en travers T_c, alors la magnétisation spontanée change de façon continue de 0 à une valeur positive, c'est une transition du 2[ème] ordre.

En fait, si la classification d'Ehrenfest des transitions de phases a le grand mérite de mettre en évidence les similitudes entre des phénomènes aussi différents que le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité et la transition liquide/gaz au point critique, elle se limite cependant à une vision thermodynamique des phénomènes.

Si celle-ci est incontestablement importante, elle n'est toutefois pas suffisante. Un physicien comme L.D Landau a fait remarquer, en 1937, qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie (à l'exception de la transition liquide/gaz au point critique qui est spécifique). Ainsi, dans le cas d'un matériau magnétique celui-ci n'a pas de moment magnétique permanent au-dessus de sa température de Curie (état magnétique), au-dessous de cette température en revanche, il possède une aimantation permanente orientée dans une certaine direction (état ferromagnétique). On dit que la symétrie a été brisée à la transition : en dessous de la température de Curie, le matériau n'est invariant que par rotation autour d'un axe orienté dans la direction de l'aimantation.

Considérons deux phases α et β en équilibre qui coexistent sur une même courbe. Suivant Ehrenfest, on définit « l'ordre de transition de phase » comme étant l'ordre le plus bas de la dérivée de G, qui présente une discontinuité lors de la traversée de la courbe de coexistence.

Explicitement, la transition de phase entre α et β est de l'ordre n si:

1)

$$\left(\frac{\partial^m G_\alpha}{\partial T^m}\right)_p = \left(\frac{\partial^m G_\beta}{\partial T^m}\right)_p \text{ pour m=1, 2, ..., n-1}$$

$$\left(\frac{\partial^m G_\alpha}{\partial P^m}\right)_T = \left(\frac{\partial^m G_\beta}{\partial P^m}\right)_T \text{ pour m=1, 2, ..., n-1}$$

2)

$$\left(\frac{\partial^n G_\alpha}{\partial T^n}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^n G_\beta}{\partial T^n}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial^n G_\alpha}{\partial P^n}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^n G_\beta}{\partial P^n}\right)_T$$

En pratique seulement les phases de transition du 1er et du 2ème ordre ont de l'importance Leurs propriétés sont listées ci-dessus:

1er ordre

1) G(T, P) continue

2) $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ sont discontinues

3) Existence d'une chaleur latente

2ème ordre

1) G(T, P) continue;

2) S(T, P) et V(T, P) continues;

3) Fonctions de réponse (susceptibilités) discontinues;

$$C_p = -T\left({\partial^2 G}/{\partial T^2}\right)_p$$

$$K_p = -\frac{1}{V}\left({\partial^2 G}/{\partial p^2}\right)$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left({\partial^2 G}/{\partial p \partial T}\right)$$

C_p, K_p et α représentant respectivement la capacité thermique à pression constante, le coefficient de compressibilité isotherme et le coefficient de dilatation isobare.

Nous avons vu que la susceptibilité magnétique $\boldsymbol{\chi(T) \sim (T - T_C)^{-\gamma'}}$, où $\boldsymbol{\gamma'}$ est nommé exposant critique. Pour des systèmes aillant ce genre de propriétés la classifications d'Ehrenfest n'est pas partout valide.

1) Une transition de phase discontinue est équivalente à une transition de phase de 1er ordre.

<u>Propriétés:</u>

(i) $\Delta \boldsymbol{S} \neq \boldsymbol{0}$; $\exists$ chaleur latente

(ii) $\boldsymbol{C_p = -T\left(\partial^2 G / \partial T^2\right)_p}$ est finie pour $\boldsymbol{T \neq T_0}$; il n'existe aucune condition pour $\boldsymbol{T = T_0}$.

2) Une transition de phase continue possède les propriétés suivantes:

(i) $\boldsymbol{S}$ continue donc pas de chaleur latente

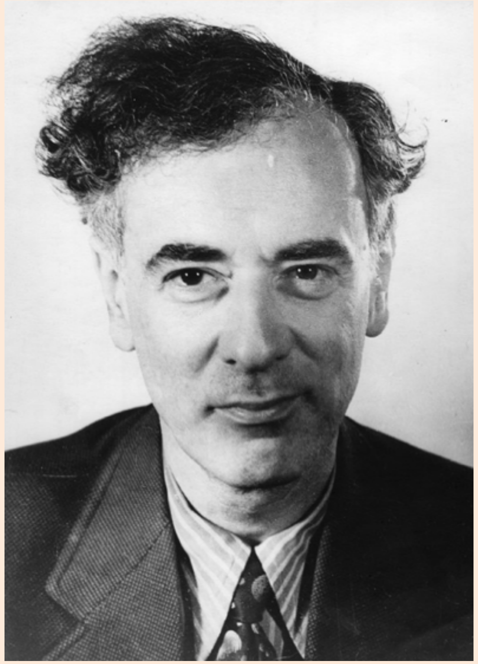
(ii) Il existe un point critique $\boldsymbol{T_c}$;

(iii) Singularités pour $\boldsymbol{C_V}$, $\boldsymbol{\kappa_T}$, $\boldsymbol{\chi_T}$

II.2. Classification basée sur la chaleur latente

On peut donc dire schématiquement que deux types de transitions de phases peuvent exister : les transitions avec chaleur latente d'une part, les transitions sans chaleur latente d'autre part. C'est une classification de nature thermodynamique.

Théorie de Landau des transitions de phase



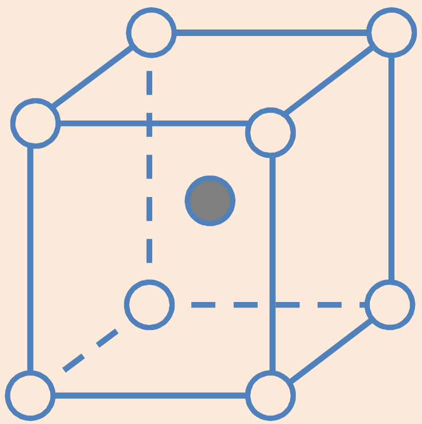
Lev Davidovitch Landau
(1908-1968)
Prix Nobel physique 1962

La théorie de Landau des transitions de phase, permet de décrire les bases théoriques des transitions de phases.

Landau a proposé une procédure générale et qui constitue l'un des outils les plus utilisés en physique de la matière condensée. Cette théorie est utilisée pour décrire et comprendre la nature des transitions de phases dans des états ordonné (ou désordonné), et aussi un point de départ pour comprendre le comportement des états ordonnés.

A ce changement de symétrie, Landau associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur physique, de caractère extensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique.

La transition pure ordre-désordre qui ait lieu suivant un changement continu de la structure dans l'alliage **CuZn** est un exemple typique, elle est appelée la transition laiton **β- β'**.



Structure type CsCl

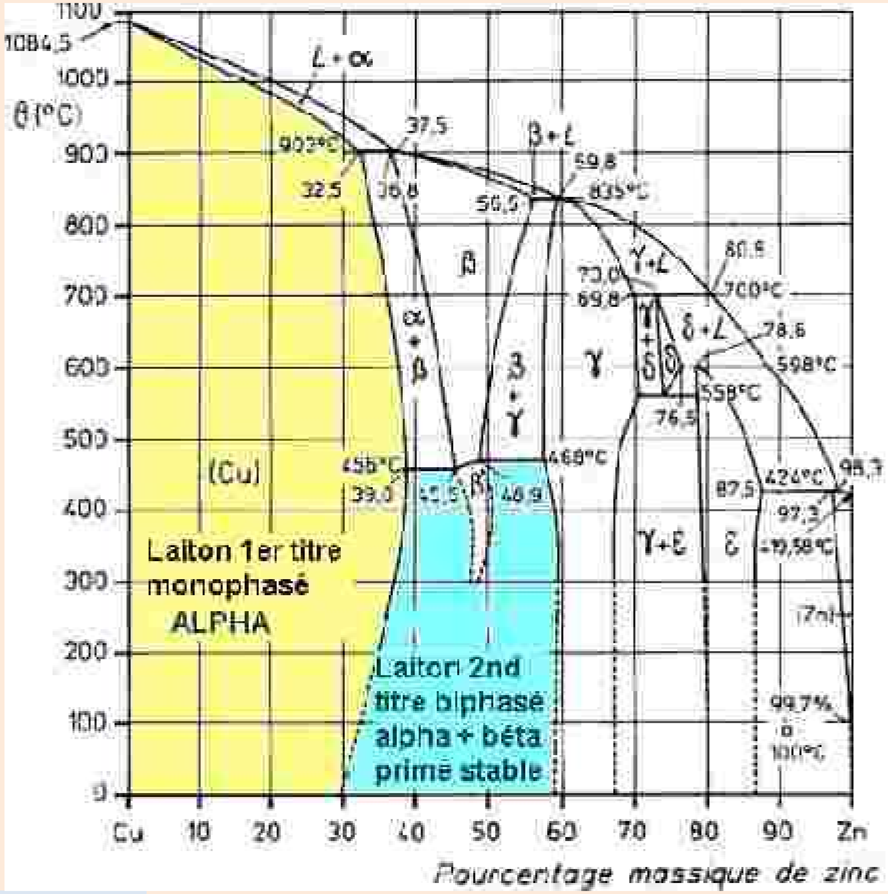
Aux basses températures le **CuZn** a tendance à adopter la structure **CsCl**. Le Cu occupe préférentiellement la maille cubique simple avec comme origine **(0, 0, 0)**, alors que l'atome de **Zn** occupe une maille similaire avec comme origine $({}^{1}/_{2}, {}^{1}/_{2}, {}^{1}/_{2})$, on a dans cas une phase ordonné.

la structure ordonnée présente une alternance de plans de **Cu** et de **Zn** du type $(\mathbf{001})$; une espèce d'atomes occupe le centre du cube et l'autre les sommets du cube. La symétrie cubique centrée est perdue, elle devient cubique simple.

Quand la température augmente, les atomes ont tendance à se répartir au hasard, ce qui s'accompagnera d'une augmentation de l'entropie du système ($\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{Rln2}$ pour un changement de type **CsCl** à un changement complet avec une distribution au hasard des atomes **Cu** et **Zn** dans une maille **bcc**). On a une phase désordonnée avec la symétrie du CCC.

Dans la phase désordonnée les sites sont donc équivalents:
les proportions d'atomes de cuivre $\boldsymbol{n_1}$ et de zinc $\boldsymbol{n_2}$ dans ces sites sont identiques $\boldsymbol{n_1 = n_2 = {}^1/_2}$.
La permutation des atomes ne change pas l'énergie libre de l'alliage.

Dans la phase ordonnée par contre une permutation peut modifier ses propriétés physiques, l'énergie libre change: la symétrie n'est plus respectée. Naturellement, la phase est totalement ordonnée uniquement au zéro absolu ($\mathbf{T = -\ 273{,}16°C}$). Au-delà l'alliage est un mélange des deux phases, et à une température de transition, seule subsiste la phase désordonnée.



https://www.yrelay.com/IMG/jpg/diagramme_Cu-Zn_02.jpg

Diagramme Cu-Zn

Lors de la transition le groupe de symétrie n'est pas conservé, contrairement aux transitions sans paramètre d'ordre: ceci caractérise les transitions avec paramètre d'ordre. Avant la transition on note $\boldsymbol{n_1}$ la proportion d'atomes de cuivre **Cu** et $\boldsymbol{n_2}$ la proportion d'atomes de zinc **Zn** impliqués dans les réseaux de la phase désordonnée; dans la phase ordonnée les proportions d'atomes sont donc respectivement $\boldsymbol{1 - n_1}$ pour les atomes de cuivre **Cu** et $\boldsymbol{1 - n_2}$ pour les atomes de zinc **Zn**.