

Physique statistique – TD 6

Transitions de phase

CPES – L3

1 Modèle d'Ising en champ moyen (Curie-Weiss)

On considère N spins $\sigma_i \in \{-1, 1\}$ sur un réseau régulier (par exemple une grille en dimension 2 ou 3). Les spins voisins interagissent avec une constante de couplage J , et sont soumis à un champ extérieur H . L'énergie d'une configuration est :

$$\mathcal{H}(\{\sigma_i\}) = -J \sum_{(i,j) \in \mathcal{V}} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1)$$

où $(i, j) \in \mathcal{V}$ désigne les paires de voisins.

1. Expliquer que la définition de l'énergie correspond à des couplages qui tendent à aligner les spins voisins, et à un champ sur lequel tous les spins veulent s'aligner.

En l'état le problème est compliqué : en dimension 1 on peut obtenir assez facilement la solution exacte, en dimension 2 on peut aussi mais c'est technique, en dimension 3 le problème n'est toujours pas résolu.

Une approximation possible est de supposer que chaque spin ressent un champ effectif de ses voisins (d'où le nom « champ moyen »). On considérera cette approximation sous une forme équivalente. Notons $m = \langle \sigma_i \rangle$ l'aimantation moyenne (indépendante du spin), on écrira $\sigma_i = m + (\sigma_i - m)$ en supposant $(\sigma_i - m)$ petit.

2. Montrer qu'en négligeant les termes d'ordre 2 (c'est à dire $(\sigma_i - m)(\sigma_j - m)$), on obtient :

$$\mathcal{H}(\{\sigma_i\}) \approx \frac{1}{2} J z N m^2 - (H + z J m) \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2)$$

où z est l'indice de coordination, c'est à dire le nombre de voisins de chaque site.

3. En déduire la fonction de partition canonique Z et l'énergie libre F . (Vérifier que F est bien extensive.)
4. Montrer que m s'écrit comme une dérivée de F .
5. En déduire l'équation dite d'autocoherence, c'est à dire l'équation qui relie m calculée à partir de l'ensemble canonique à sa valeur postulée par l'approximation.
6. On se place à champ nul et on écrit l'équation d'autocoherence sous la forme

$$\frac{z J m}{k_B T} = \operatorname{arctanh}(m) \quad (3)$$

Montrer que selon la température, cette équation admet une ou trois solutions.

7. Quelle est la température critique T_c ? On admet qu'en dessous de cette température les solutions non nulles pour m sont stables (et $m = 0$ est instable).
8. Pour $T < T_c$ avec $(T_c - T)$ petit, on a aussi m petit : on peut faire un développement limité de l'équation d'autocoherence. Montrer que l'on obtient $m \propto (T_c - T)^\beta$ avec $\beta = \frac{1}{2}$. β est un *exposant critique*.
9. Développer $F(m)$ à l'ordre 4 en m . Tracer qualitativement les courbes au dessus et en dessous de T_c .

On donne les développements limités suivants :

$$\tanh(x) = x - \frac{x^3}{3} + \mathcal{O}(x^5) \quad \ln[\cosh(x)] = \frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{12} + \mathcal{O}(x^6) \quad (4)$$

2 Transition liquide-gaz à partir de l'équation de Van der Waals (pallier de Maxwell)

Dans le TD précédent, on a vu que l'expression de l'énergie libre par molécule f en fonction du volume par molécule v et de la température T est :

$$f = -k_B T \ln(v - b) - \frac{a}{v} + k_B T (3 \ln \lambda - 1) \quad (5)$$

On en a déduit l'équation d'état suivante :

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (6)$$

1. On définit la compressibilité isotherme par $\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$. Expliquer pourquoi le système est stable seulement si $\kappa \geq 0$.
2. Qu'est-ce que cela implique pour $\frac{\partial P}{\partial v}$? Et pour $\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$? Comment appelle-t-on cette propriété de f ?
3. On cherche donc à résoudre $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$. En posant $v = bu$, montrer que cela implique :

$$\frac{2a}{bk_B T} = g(u) \quad g(u) = \frac{u}{(u-1)^2} \quad (7)$$

4. Trouver le minimum de g . En déduire l'existence d'une température critique T_c en dessous de laquelle le système n'est pas toujours stable.
5. On se place à $T < T_c$, sur la figure ?? sont représentés schématiquement les courbes de $f(v)$ et $P(v)$. Quand quelle zone (délimitée les points A, B, C, D), le système est-il instable ?

En fait, on s'aperçoit que cette condition est trop forte : en effet, entre les points A et D , le système peut minimiser son énergie en se séparant en deux phases.

Pour $v = (1-x)v_A + xv_B$, on a $f^*(v, T) \equiv (1-x)f(v_A, T) + xf(v_D, T) < f(v, T)$. Cela correspond à la construction, dite de Maxwell, de la double tangente en pointillés sur la figure ?? (droite). On observera donc une phase gazeuse de volume par particule v_D , et une phase liquide à v_A .

6. Se convaincre que les équations donnant v_A et v_D sont :

$$\frac{\partial f}{\partial v}(v_A) = \frac{\partial f}{\partial v}(v_D) \quad f(v_D, T) - f(v_A, T) = (v_D - v_A) \frac{\partial f}{\partial v}(v_1) \quad (8)$$

Monter que cela équivaut à

$$P(v_A, T) = P(v_D, T) \quad \int_{v_A}^{v_D} P(v, T) dv = (v_D - v_A) P(v_A, T) \quad (9)$$

La ligne pointillée de la figure ?? (droite) est tracée de sorte à ce que l'aire au dessus soit égale à l'aire en dessous.

7. En considérant une dérivée seconde de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$, montrer que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{P, T} = v \quad (10)$$

En déduire par intégration que

$$\mu_D - \mu_A = \int_{v_A}^{v_D} v(P) dP = 0 \quad (11)$$

On a donc égalité du potentiel chimique dans les phases liquide et gaz !

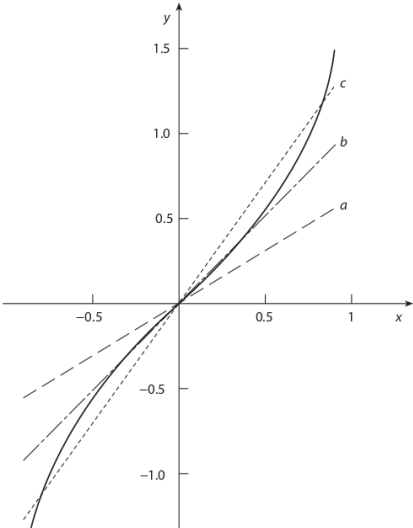


FIGURE 5.6. Graphical solution of the mean-field equation. Continuous line: equation $y = \tanh^{-1} x$. Dashed lines: $y = \zeta J / k_B T$. (a) $T > T_c = \zeta J / k_B$; (b) $T = T_c$; and (c) $T < T_c$.

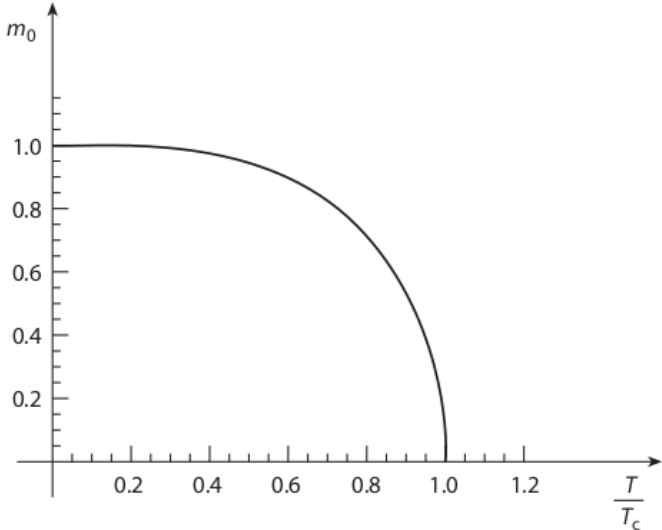


FIGURE 5.7. Spontaneous magnetization for spin m_0 in an Ising model, as a function of $T/T_c = k_B T / \zeta J$, in the mean-field approximation.

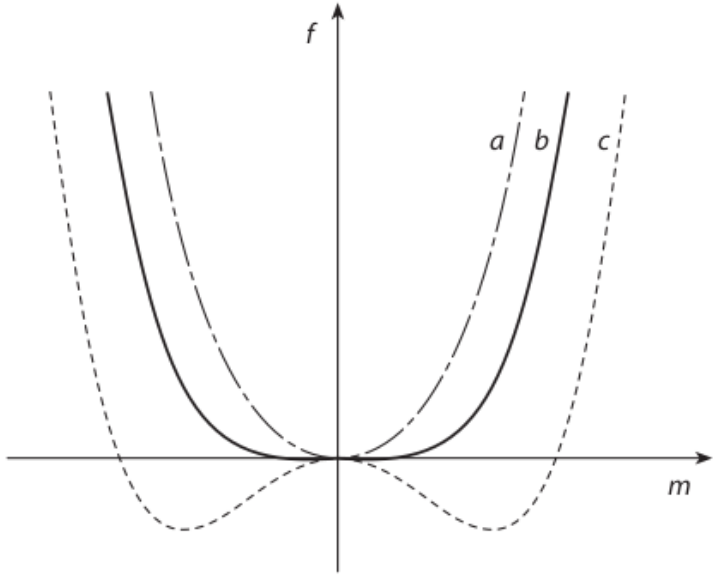


FIGURE 5.9. Landau free energy $f = f(T; m)$ as a function of magnetization m near the critical temperature. (a) $T > T_c$; (b) $T = T_c$; and (c) $T < T_c$.

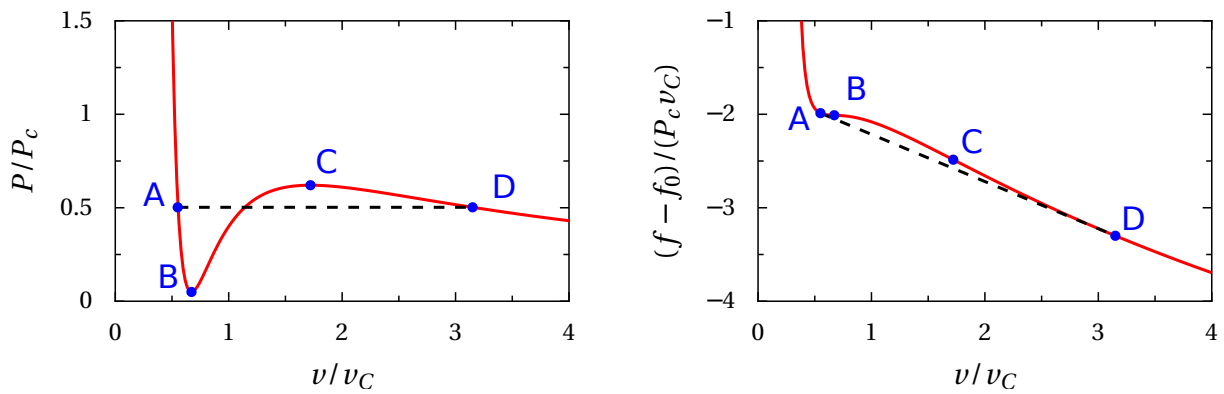


FIGURE 1 – Tracé de la pression (à gauche) et de l'énergie libre (à droite) du gaz de Van der Waals à $T = 0.85T_c$. Les courbes en pointillé correspondent à la construction de Maxwell. $v_c = 3b$, $P_c = \frac{a}{27b^2}$, f_0 correspond à la partie de f qui ne dépend pas de v .

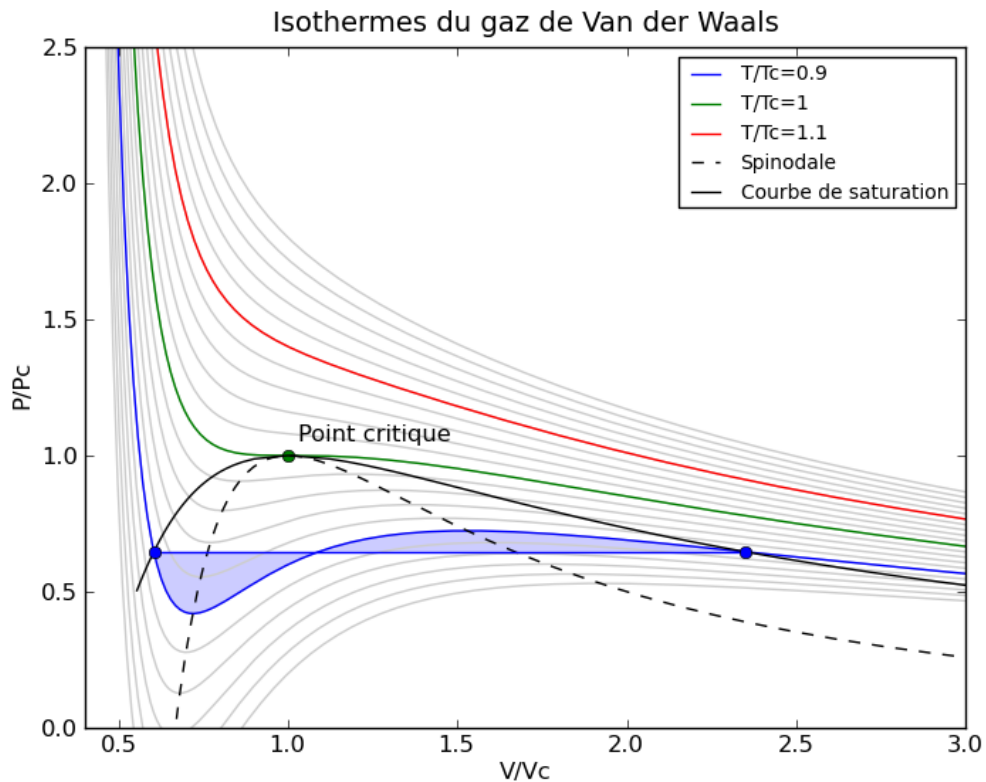


FIGURE 2 – Isothermes du gaz de Van der Waals (source : Wikipédia). La spinodale est la courbe d'instabilité. La courbe de saturation correspond aux points de liquide / gaz saturés.