Physique pour tous : *Physique statistique* II.1

Alexandre Krajenbrink*†

3 avril 2017

Table des matières

1 Transition de phase **1**
1.1 Description qualitative 1
1.2 Le diagramme de phase 2
1.3 Les points critiques 3
1.4 Les phases métastables et la brisure d'ergodicité 4

2 Le modèle d'Ising **5**

1 Transition de phase

Nous avons vu lors de la précédente leçon que lorsqu'on change un paramètre extérieur dans un système, son état macroscopique peut changer de manière abrupte à cause de la compétition entre énergie interne et entropie. Les états macroscopiques courants sont les différentes phases de la matière comme les phases liquides, solides et gazeuses. Ce changement abrupte est alors appelé dans ce contexte une transition de phase. Nous allons dans cette leçon expliquer de manière plus détaillée les mécanismes d'une telle transition.

1.1 Description qualitative

Reprenons l'exemple de l'eau, dont nous regardons le comportement macroscopique en fonction de la température représenté sur la figure 1.

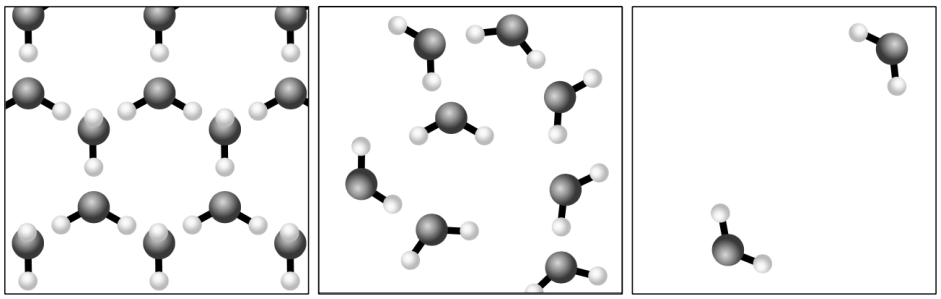

FIGURE 1 – Etats macroscopiques de l'eau, en phase solide, liquide et gazeuse

*Laboratoire de Physique Théorique, Ecole Normale Supérieure, Paris
†Contact : krajenbrink@lpt.ens.fr

Dans la phase solide [1], les molécules forment un cristal : elles sont arrangées en un motif régulier qui se répète dans toutes les directions de l'espace. Chaque molécule est figée par des liaisons entre ses atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène des autres molécules, créant ainsi un état très bas en énergie : pour déplacer une molécule de sa place dans le cristal, il faut rompre ces liaisons chimiques. De l'autre côté, c'est un état très ordonné qui permet peu de mouvement en dehors des vibrations autour de l'état d'équilibre de chaque molécule, par conséquent son entropie est faible.

Dans la phase liquide, les molécules n'ont plus ce motif répété. Elles forment toujours un ensemble dense, et forment de nombreuses liaisons hydrogène entre celles mais moins qu'en phase solide. Elles sont en mouvement constant en rompant des liaisons et en en créant de nouvelles quand elles se déplacent. Par conséquent la phase liquide a une énergie plus élevée que la phase solide, et une entropie également plus élevée.

En phase gazeuse, les molécules ne sont quasiment plus liées entre elles. Elles se répartissent dans tout l'espace disponible. Comme il y a beaucoup moins de liaisons chimiques l'énergie de l'ensemble est plus élevée, et car chaque molécule a beaucoup plus de degrés de liberté, l'entropie est également plus élevée.

Comme nous avons vu précédemment, c'est l'énergie libre qui permet de décrire dans quelle phase nous nous situons. En se rappelant la relation $F = E - TS$, nous devons trouver le minimum de l'énergie libre. A très basse température, l'énergie libre est dominée par l'énergie interne, donc la phase solide sera la plus stable. A mesure que la température augmente, l'entropie devient de plus en plus importante, induisant des transitions de phase.

Supposons que nous commençons à très basse température, l'eau est en phase solide et nous la chauffons graduellement. A mesure que nous faisons cela, la température augmente. Les molécules restent à leur position dans le cristal mais les vibrations sont de plus en plus rapides et leur amplitude augmente. Plus la température augmente, plus la différence d'énergie libre entre la phase solide et liquide diminue.

Quand l'eau atteint une température où l' énergie libre des phases liquide et solide deviennent égales, les phases ont la même probabilité macroscopique de prédominer. Cela ne veut pas dire pour autant que la glace fond instantanément : pour cela il faudrait un petit surplus d'énergie car l'énergie interne du liquide est plus élevée que l'énergie interne du solide. L'énergie qui est apportée au système à cette température précise ne sert pas à encore augmenter la température mais plutôt à convertir l'eau de l'état solide à l'état liquide, à température constante.

Le processus continue jusqu'à ce que toute la glace ait fondu, et la chaleur apportée au système sert désormais à augmenter la température. La différence d'énergie entre les deux phases est appelée *chaleur latente* de la transition de phase, cette quantité représente la quantité supplémentaire de chaleur qu'il faut apporter au système pour effectuer la transition sachant que cette chaleur ne contribue pas au changement de température.

1.2 Le diagramme de phase

Dans la section précédente, nous avons vu qualitativement comment la phase d'un système peut changer avec la température, nous allons voir dans cette section comment

1. Cette vision est un peu simpliste car l'eau peut avoir différents motifs cristallins avec différents arrangements possibles, donc il n'y a pas qu'une seule phase solide en pratique.

analyser un diagramme de phase. Rappelons qu'un diagramme de phase représente l'ensemble des états macroscopiques stables d'un système en fonction de paramètres externes comme la température ou la pression.

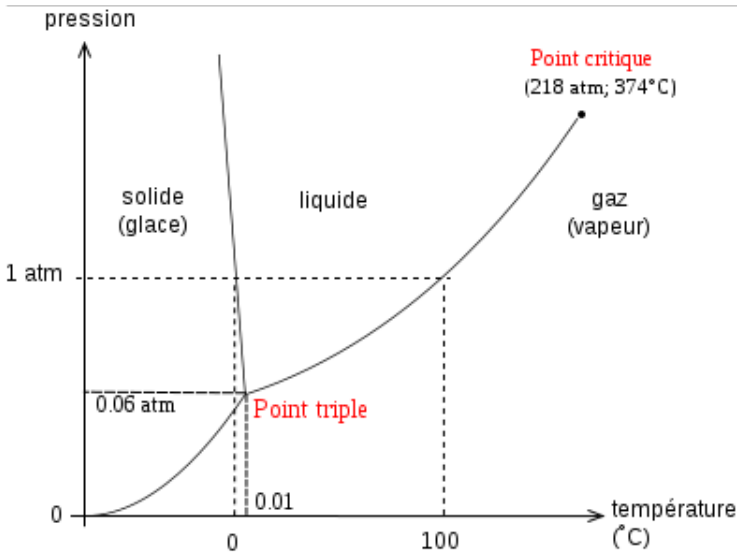

FIGURE 2 – Diagramme de phase de l'eau

Il est intéresant de remarquer premièrement sur la figure 2 que la ligne séparant les phases liquides et solides est quasiment verticale : changer la pression n'a quasiment aucun effet sur la température de transition. Les phases solide et liquide sont très denses et quasiment incompressibles, par conséquent la pression n'aura pas beaucoup d'effet sur elles. En revanche, la phase gazeuse est très compressible : si on augmente la pression, le volume du gaz (et donc son entropie !) décroît, ce qui a un effet important sur la température de transition.

Le fait que les lignes séparant les phases solide-liquide et liquide-gaz aient des pentes différentes est également très important, car elles peuvent s'intersecter : dans ce cas, le point d'intersection est appelé *point triple*. Ce point représente l'unique combinaison de température et de pression qui permet que les trois phases aient même énergie libre, et donc coexistence des phases. Pour des pressions plus faibles, on ne peut plus en revanche avoir de phase liquide, le système passe directement d'une phase solide à gazeuse sans intermédiaire. La conclusion est que quelle que soit la température choisie, la phase liquide aura toujours une énergie libre plus élevée en dessous de cette pression critique.

1.3 Les points critiques

Regardons à nouveau le diagramme de phase de la figure 2. Nous voyons que la ligne qui sépare les phases liquide et gazeuse s'arrête à un point appelé *point critique*, au delà de ce point il n'y a plus de séparation entre ces deux phases, on appelle cet état macroscopique la phase *fluide supercritique*.

Pour comprendre cette nouvelle phase, considérons comment le liquide et le gaz sont modifiés quand on augmente la pression. La phase liquide est dure à compresser, donc la pression n'a pas beaucoup d'effet. En revanche, la phase gazeuse est très compressible. A

mesure qu'on augmente la pression, le volume décroît, donc l'entropie décroît aussi comme on l'a déjà dit. Pendant que le volume décroît, l'énergie décroît aussi : la raison pour ça est que plus les molécules sont proches les une des autres, plus il est facile de former des liaisons chimiques, donc à mesure que le volume diminue, le nombre de liaisons hydrogène augmente.

Par conséquent, quand on augmente la pression, la différence d'énergie libre entre les deux phases diminue. Il est possible d'atteindre une situation où cette différence tend vers zéro : on atteint alors le point critique. Ce qui se passe en réalité est qu'il n'y a plus de différence entre les deux phases. La manière que nous avions de différencier ces deux phases était par la distance moyenne entre deux molécules et le nombre moyen de liaisons chimiques dans le système. Nous avons dit que le gaz occupait tout l'espace disponible, mais que se passe-t-il s'il n'y pas de volume à occuper ? Si la pression est suffisamment grande, le système ne peut plus augmenter son entropie pour s'étendre. Dans ce cas, il n'y a plus aucune différence entre les deux phases, et on ne peut plus avoir une transition de phase car il n'existe plus qu'une seule phase.

Ce raisonnement est vrai pour les phases liquide-gaz mais ne l'est pas pour les phases liquide-solide où la ligne de transition existe même pour des pressions très élevées. La raison la plus simple pour comprendre ce phénomène est par l'étude des symétries des différentes phases.

Definition 1.1 (Symétries en physique)**.** En physique, la symétrie d'un système est une transformation qui laisse le système invariant.

Par exemple, pensez à un carré, si vous le tournez de 90 degrés autour de son centre, cela reste le même carré. Vous pouvez aussi retourner le carré autour d'une de ses diagonales, cela restera le même carré.

Definition 1.2 (Groupe de symétrie)**.** L'ensemble des symétries d'un système est appelé groupe de symétrie.

Les phases liquides et gazeuses n'ont aucune symétries, elles sont constituées de molécules placées de manière aléatoires, qui ne forment pas de motif régulier, donc il n'y a aucune façon de générer une symétrie. En revanche, la phase solide possède de nombreuses symétries. Par exemple, si on effectue une translation d'un motif élémentaire du cristal solide, on obtient encore le même cristal. La phase solide possède toujours des symétries, quelles que soient la température et la pression. De la même manière, quelles que soient la température et la pression, la phase liquide n'aura jamais ces symétries. Donc pour passer d'une phase à l'autre, il est nécessaire soit de briser soit de former ces symétries. En revanche, comme les phases liquides et gazeuses ont le même groupe de symétrie (l'ensemble vide) il est possible de trouver un chemin continu qui fait passer d'un état macroscopique à l'autre.

Cette idée est résumée dans *le principe de symétrie de Landau.*

Definition 1.3 (Principe de symétrie de Landau)**.** Si deux phases possèdent deux groupes de symétries différents, alors elles doivent toujours être séparées par une transition de phase. Quel que soit le chemin choisi dans le diagramme de phase, il existe toujours un point où le système change de manière abrupte d'une phase à l'autre.

1.4 Les phases métastables et la brisure d'ergodicité

Les transitions de phase ne sont pas des phénomènes instantanés : cela prend du temps par exemple de former de la glace à partir de l'eau liquide. Le processus commence avec

quelques molécules qui servent de base pour former le cristal solide. Le cristal croît ensuite à mesure que de plus en plus de molécules s'accrochent à cette base par des liaisons chimiques, chaque molécule prenant le temps pour trouver sa place sur le réseau cristallin.

Supposons que l'on prenne de l'eau liquide et que l'on baisse sa température très rapidement. Si on le fait suffisament rapidement, l'eau n'aura pas le temps de former un cristal de glace. A la place, elle va former un état différent appelé *glace amorphe*. C'est un solide où chaque molécule est rigidement bloquée par des liaisons chimiques mais où il n'y a pas de structure cristalline régulière, ce qui fait que son énergie est plus élevée qu'une structure cristalline.

La glace amorphe est un exemple de *phase métastable*. Elle représente un minimum local de l'énergie libre, mais pas le minimum global . Si on laisse le système évoluer pendant un temps assez long, il va se transformer en une phase cristalline à l'équilibre et trouver le minimum global d'énergie. Mais cette échelle de temps peut être très grande, des semaines, des mois, des années... Les molécules doivent casser les liaisons chimiques pour se réarranger, cela requiert une certaine quantité d'énergie. Mais plus la température est basse, moins il y a d'énergie disponible pour rompre ces liaisons, donc cela prend plus de temps.

Les phases métastables sont des exemples de la *brisure d'ergodicité*. On appelle qu'un système est ergodique s'il visite tout son espace de phase microscopique. Evidemment, visiter tout l'espace des phases est une question de temps, mais ce temps peut être plus long que l'âge de l'univers. Si le système avait été ergodique, il aurait visité tout l'espace des phases et aurait trouvé la configuration d'énergie libre minimale.

2 Le modèle d'Ising

Maintenant que nous avons compris les transitions de phase d'un système usuel - l'eau - regardons la transition de phase d'un modèle de système magnétique : le modèle d'Ising. Imaginons une collection d'atomes arrangés sur une grille carrée comme sur la figure 3. Chaque atome a un moment magnétique (voyez cela comme l'aiguille d'une boussole) que l'on appelle *spin*. Le spin d'un atome peut prendre états microscopiques, que l'on appelle haut et bas (*up* et *down* en anglais) comme indiqué avec les flèches de la figure 3.

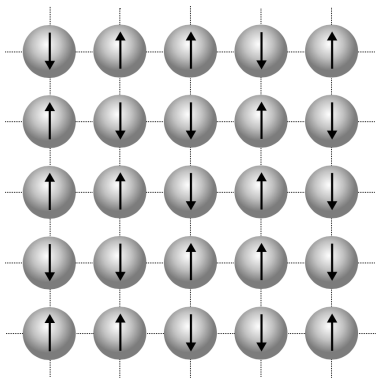

FIGURE 3 – Le modèle d'Ising

L'énergie du système macroscopique est définie par

$$E = -H \sum_{i=0}^{N} \sigma_i - J \sum_{<i,j>} \sigma_i \sigma_j, \tag{1}$$

où σ_i est le spin de l'atome i qui vaut 1 si le spin est haut, et -1 si le spin est bas. La première somme décrit l'intéraction des spins avec un champ magnétique extérieur H. L'énergie est minimale quand un spin est parallèle avec le champ magnétique extérieur [2]. La deuxième somme est prise sur les paires de spin (i, j) qui sont voisines sur la grille carrée et elle décrit l'intéraction entre les spins. L'énergie d'intéraction d'une paire de spins voisins est minimale quand il pointe dans la même direction si $J > 0$ et dans la direction opposée si $J < 0$.

La figure 3 montre un modèle en deux dimensions, mais on peut imaginer le même problème en dimension, 1, 3 et même des dimensions plus grandes que 4 ! La dimension du problèmre définit le nombre de voisins de chaque spins, de manière générale, dans un espace de dimension d, chaque spin a $2d$ voisins.

Une quantité macroscopique importante est la magnétisation du système définie par la valeur moyenne des spins de la grille.

$$M =< \sigma_i >= \frac{\sum_i \sigma_i}{N} \tag{2}$$

Nous voulons comprendre comment M varie quand on change des paramètres extérieurs comme la température T ou le champ magnétique H. La variation de M sera vue comme ue transition de phase. Comme d'habitude, nous allons comparer les effets de l'énergie et de l'entropie.

L'entropie est le facteur le plus simple à évaluer ici. Le calcul est identique à celui des particules que nous plaçions dans des boîtes lors de la leçon précédente. Avant nous plaçions des particules soit à droite soit à gauche dans des boîtes, et maintenant nous avons des spins qui peuvent soit être haut soit être bas. Physiquement les systèmes sont différents, mais l'esprit du calcul est identique. Le nombre de configurations avec m spins bas est

$$\Omega(m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} \tag{3}$$

L'entropie de Boltzmann est alors donnée par $S = k_b \ln \Omega$ et la magnétisation est donnée par

$$M = \frac{(+1)m + (-1)(N-m)}{N} = \frac{2m}{N} - 1 \tag{4}$$

L'énergie est un peu plus compliquée à évaluer, considérons quelques cas particuliers.

$\underline{H = 0, J > 0}$. Dans ce cas, l'énergie est minimale quand tous les spins ont la même valeur $\sigma_i \sigma_j = 1$ pour toutes les paires. L'état microscopique le plus probable correspond donc à $M = 1$ ou $M = -1$. La valeur n'importe pas car avoir tous les spins hauts ou tous les spins bas donne la même énergie, donc leurs propriétés macroscopiques sont identiques. De l'autre côté, cela est très compliqué de passer de la situation où tous les spins sont hauts à la situation où tous les spins sont bas. En effet, chaque spin que l'on retourne augmente l'énergie du système. Ainsi à basse température, cela peut prendre un temps infini de passer la barrière d'énergie qui permet de retourner un spin, donc le système est

2. C'est pour cela qu'une boussole donne la direction du champ magnétique terrestre et donc du pôle nord magnétique !

gelé dans un de ces deux états macroscopiques.

C'est un autre exemple de brisure d'ergodicité, que l'on appelle dans ce contexte la *brisure spontanée de symétrie*. Le système a une symétrie intrinsèque, en effet renverser tous les spins n'a aucun effet sur l'énergie du système. Ainsi pour chaque état microscopique, il y a un autre état microscopique qui a la même énergie où tous les spins sont opposés. Si l'on moyenne toutes les configurations, on devrait donc avoir une magnétisation nulle comme chaque état et son opposé sont équivalents. En pratique cette symétrie est brisée car le système se trouve proche de la situation $M = 1$ ou $M = -1$ et non $M = 0$. Pour déterminer quelle valeur de M nous allons trouver, il suffit de regarder la condition initiale des spins.

A haute température, la situation est différente. L'entropie est maximale quand la moitié des spins pointe en haut et l'autre moitié pointe en bas. A haute température, l'entropie va dominer sur les configuratons d'énergie, par conséquent la magnétisation sera nulle.

On a l'impression qu'on peut obtenir deux phases : une phase de basse température où la symétrie $\sigma \to -\sigma$ est brisée avec $M \neq 0$ et une phase de haute température où l'entropie domine avec $M = 0$. La question qu'on peut se poser est la suivante : est-ce que ce changement apparaît de manière continue quand on augmente la température ? Ou il y a une température pour laquelle la transition de phase se produit et la magnétisation chute brusquement à 0 ?

$\underline{H = 0, J < 0}$. Dans ce cas l'énergie est minimale quand $\sigma_i \sigma_j = -1$ pour toutes les paires de spin. Chaque spin doit pointer dans la direction opposée à ses voisins. Pensez à un échiquier où tous les carrés noirs ont un spin haut et tous les carrés blancs un spin bas. C'est l'état d'énergie minimale.

Ce cas là présente également une brisure de symétrie spontanée. Si à la place des carrés blancs on avait mis les carrés noirs, l'échéquier aurait été le même, et l'énergie de notre modèle d'Ising aussi. Ainsi, comme dans le cas $J > 0$, il y a une grande barrière d'énergie entre les deux états macroscopiques d'énergie minimale, donc à basse température, il est impossible pour le système de passer d'une phase à l'autre.

Il y a cependant une grande différence. Dans le cas présent, la phase de basse température a aussi une magnétisation nulle, donc même s'il y a une transition de phase, on ne pourra pas l'observer en regardant uniquement la magnétisation. Cependant, les deux phases sont très différentes l'une de l'autre. En effet, la phase de basse température a une très grande longueur de corrélation. Si vous connaissez la valeur d'un seul spin, alors presque sûrement vous avez l'information sur la valeur des spins du reste du système, même très loin. Le presque sûrement vient des fluctuations thermiques qui peuvent retourner quelques spins. La phase de haute température n'a pas de grande longueur de corrélation. Si vous connaissez la valeur d'un spin, vous pouvez à la rigueur deviner la valeur des spins voisins mais quand vous regardez très loin, vous ne pourrez plus rien prédire.

$\underline{H \neq 0, J = 0}$. Dans ce cas, les spins n'intéragissent pas entre eux. Nous avons un système avec N spins indépendants où l'énergie est minimisée quand tous pointent dans la direction du champ magnétique. Il est alors extrêmement dur imaginer une transition de phase étant donné que cela requiert un phénomène macroscopique. A basse température, tous les spins vont s'aligner avec le champ magnétique H. A haute température, l'entropie va dominer et on s'attend à ce que la direction des spins soit aléatoire. Mais comme chaque spin est indépendant des autres, la dynamique collective doit être identique à la

dynamique d'un seul spin pris séparément. La magnétisation va alors varier de manière continue avec la température.

Ce cas semble assez étrange. L'énergie est minimale quand les spins sont alignés avec le champ. Quand on retourne des spins un par un, l'énergie et l'entropie augmentent continuement. Cela continue jusqu'à ce que la moitié des spins soient hauts ou bas, au point où l'entropie est maximale. Quand on continue de retourner plus de spins, l'énergie augmente mais l'entropie décroît. Cela continue jusqu'à ce que tous les spins soient opposés à H, point où l'énergie est maximale et l'entropie minimale.