

# D7 – TRANSITIONS DE PHASE

26 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

## Niveau : L2

### Prérequis

- Gaz de Van der Waals
- Premier et second principes thermodynamique
- ferromagnétisme et paramagnétisme

### Expériences

- ☛ transition liquide-vapeur de l'hexafluorure de soufre
- ☛ transition ferro-para d'un clou
- ☛ bouillant de Franklin ?

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Transition Liquide-Gaz</b>	<b>2</b>
1.1	Condition d'une transition . . . . .	2
1.2	Gaz de Van Der Waals . . . . .	3
1.2.1	Isotherme réelle . . . . .	4
1.2.2	Énergie latente de vaporisation . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Transition Ferromagnétique-Paramagnétique</b>	<b>4</b>
2.1	Hamiltonien de Heisenberg . . . . .	4
2.2	Approximation champ moyen . . . . .	4

## Introduction

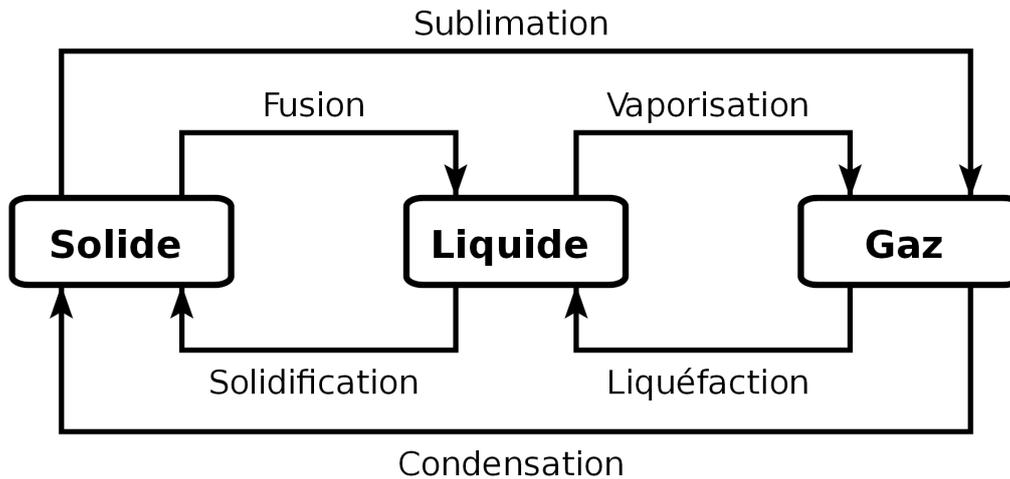
Vous avez déjà vu les transitions de phase dans votre scolarité. Vous connaissez les diagrammes pression/température d'un corps pur, les trois phases solide/liquide/gaz, le point triple et le point critique.

Aujourd'hui, nous allons plus loin que ces simples description de phénomène de changement de phase : nous allons chercher les origines physique de ce phénomène.

On rappelle quelques définitions :

phase : région de l'espace pouvant être décrite par des propriétés physiques uniformes.

transition de phase : changement discontinu d'au moins une propriété de système lors de la variation continu d'un paramètre.



## 1 Transition Liquide-Gaz

Puis illustrer cette transition, on utilise la colonne d'hexafluorure de soufre (tp divers p59).

### 1.1 Condition d'une transition

Le système de la colonne nous permet de maintenir la température constante. Une manivelle nous permet de fixer le volume. Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique adaptée est l'énergie libre  $F = U - TS$ .

Quand l'opérateur fixe un volume et une température, le système va évoluer spontanément de manière à minimiser son énergie libre.

A l'équilibre, le système peut être décrit par une fonction  $F(T, V, n)$  avec  $dF = -SdT - PdV$ .

Ainsi, si on trace  $F(T, V, n)$  à température fixée et en faisant varier le volume, on obtient une courbe dont la pente est égale à  $-P$  :

L'allure de cette courbe peut être trouver par l'équation d'état du système. Par exemple pour un gaz parfait, on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = -\frac{nRT}{V} \quad (1)$$

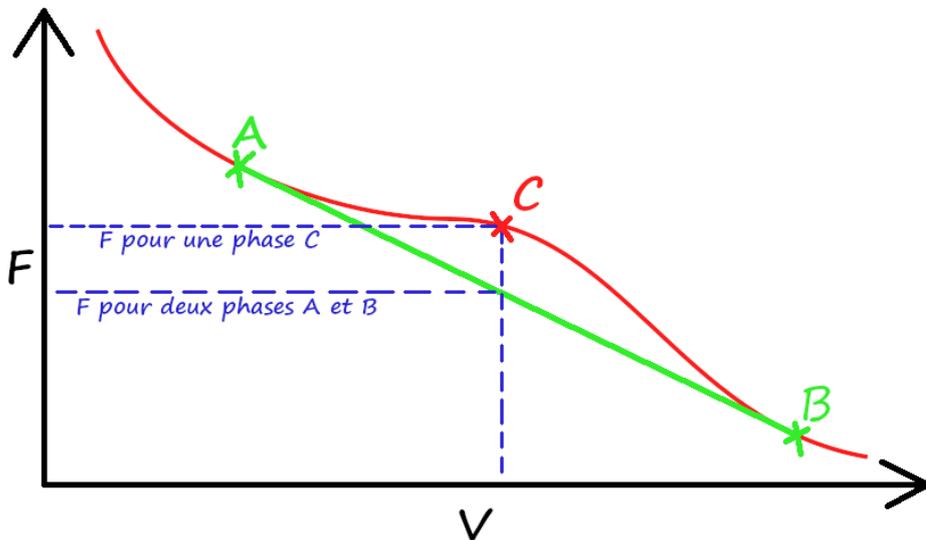
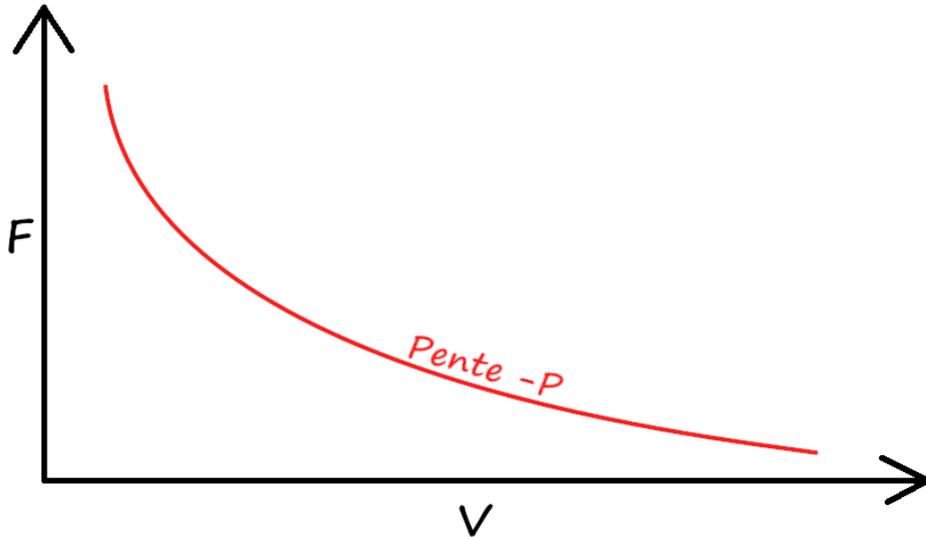
$$F(T, V, n) = F^0(T, n) - nRT \ln(V) \quad (2)$$

Mais que se passe-t-il si on a une courbe avec une forme plus exotique, comme ci-dessous : Il se passe une chose amusante : entre les points A et B, il est plus stable pour le système de se mettre sous forme d'une combinaison d'une phase dans l'état A et d'une phase de l'état B (c'est à dire de rester sur la droite verte) que ce rester sous la forme d'une unique phase C.

Ainsi, si la courbe  $F(T_0, V, n)$  a  $T_0$  fixé présente une telle forme, alors nous devrions observer une transition de phase, le système s'autant de l'état A à l'état B sans passer par les états intermédiaires.

Durant la transition, les deux phases A et B coexiste, et le système complet se trouve sur la ligne verte. La pente de cette ligne nous donne la pression, constante durant la transition.

A l'inverse, il n'y a aucune transition si, quelque soit les point A et B de la courbe, le segment [AB] se trouve au dessus de celle-ci. C'est la définition de la convexité.



A l'inverse, il y a une transition si jamais la fonction n'est pas convexe. C'est à dire s'il existe un domaine de volume pour lequel :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \leq 0 \qquad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \geq 0 \qquad (3)$$

Dans le cas d'un gaz parfait, une telle situation n'existe pas. Le modèle des gaz parfait ne permet donc pas d'expliquer les transitions de phases.

## 1.2 Gaz de Van Der Waals

Le modèle du gaz de Van Der Waals tient compte des interactions entre particule. Son équation d'état est :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \qquad (4)$$

où  $a$  et  $b$  sont des paramètres du gaz étudié, et  $v$  son volume molaire. On remarque que si on tend vers un gaz très dilué ( $V$  grand) on retombe bien sur la loi des gaz parfaits.

Appliquons notre condition démontrée ci-dessus. La dérivée partielle de  $P$  par rapport à  $V$  (ou  $v$ ) devient positive sur un certain domaine si et seulement si la température est inférieure à une certaine température critique  $T_c$ .

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \qquad (5)$$

On retrouve un résultat bien connu : il n'y a plus de transition de phase liquide-gaz au delà d'un certain point critique. L'équation d'état du gaz de Van Der Waals peut se ré-écrire en fonction des température, pression et volume molaire réduits (ie divisés par les température, pression et volume molaire du point critique) :

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{3}{v_r^2} \quad (6)$$

On montre la transition via le programme python.

### 1.2.1 Isotherme réelle

Nous savons que durant la transition, la pression est constante. La courbe isotherme doit donc prendre la forme d'une droite horizontale de pression égale à la pression de transition  $P_{tr}$ .

Mais quelle est cette transition ? Pour le savoir, revenons à l'énergie libre  $F$ .

La différence d'énergie entre le début de la transition et la fin de la transition vaut :

$$\Delta F = -P_{tr} \Delta V = \int_{V_1}^{V_2} -P_{VdW}(T_0, V) dV \quad (7)$$

Autrement dit, l'aire sous la courbe réelle (plateau de transition) doit être égale à l'aire sous la courbe de Van der Waals (sans transition de phase).

Cette condition nous permet de définir les courbes d'ébullition et de rosée.

### 1.2.2 Énergie latente de vaporisation

L'énergie latente de vaporisation est définie comme la différence d'enthalpie d'une mole système avant et après le changement de phase. On peut retrouver cette enthalpie à partir de la dérivée de la pression de vapeur saturante en fonction de la température (voir demo ci-dessous, DGLR Thermodynamique).

On utilise cela pour remonter à la chaleur latente de vaporisation de l'hexafluorure de soufre à 25°C. On s'attend à trouver 8.99kJ/mol.

## 2 Transition Ferromagnétique-Paramagnétique

On fait l'expérience de la transition ferro-para d'un clou métallique.

### 2.1 Hamiltonien de Heisenberg

On modélise le métal par un réseau de  $N$  atomes de spin 1/2. Le hamiltonien associé au système est :

$$H_H = -g\mu_B \vec{B}_0 \sum \vec{S}_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (8)$$

où  $g\mu_B \vec{S}_i$  est le moment magnétique associé à l'atome  $i$  et  $J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  le couplage entre le spin de l'atome  $i$  et celui de l'atome  $j$  voisin.

### 2.2 Approximation champ moyen

Le hamiltonien ci-dessus n'est pas utilisable directement.

On utilise l'approximation du champ moyen qui permet d'écrire (demo extraite du DGLR Physique Statistique) :

$$H = \sum_i \left[ -g\mu_B (\vec{B}_0 + \lambda \vec{M}) \cdot \vec{S}_i + \frac{JNp}{2} \left( \frac{VM}{g\mu_B} \right)^2 \right] = \sum_i h_i \quad (9)$$

avec  $p$  le nombre d'atome voisin,  $\lambda = \frac{pJB}{g^2 \mu_B^2 N}$ , et  $\vec{M} = \frac{N}{V} g\mu_B \langle \vec{S}_i \rangle$

Sous cette forme, la fonction de répartition canonique  $Z$  devient triviale :

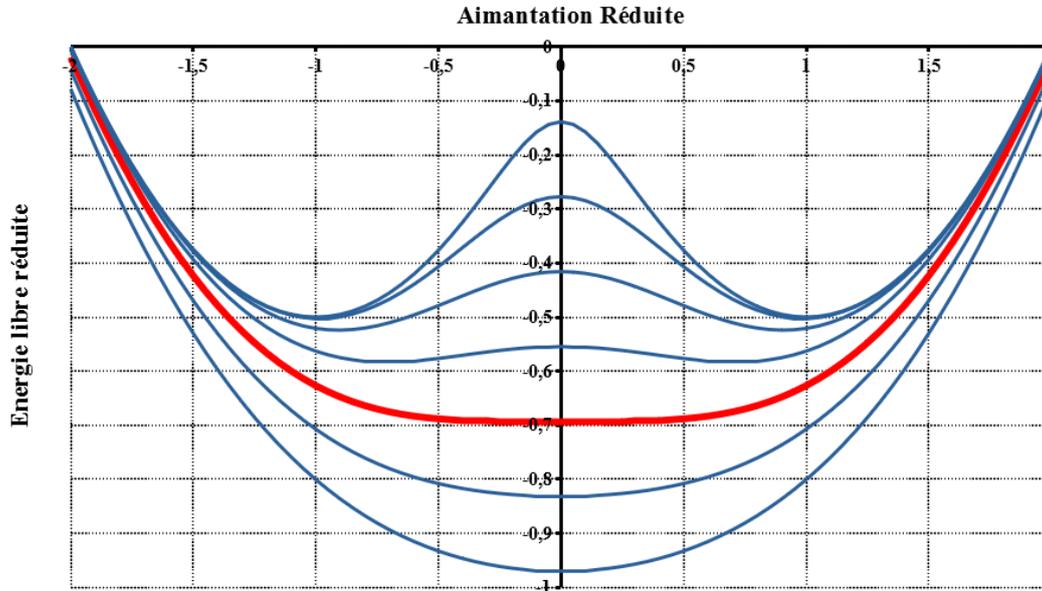
$$Z = z^N \quad z = \exp\left(-\frac{h_i(S_i = +1/2)}{KT}\right) + \exp\left(-\frac{h_i(S_i = -1/2)}{KT}\right) \quad (10)$$

On retrouve ensuite l'énergie libre du système :

$$F = -KT \ln(Z) = \frac{NJp}{2} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2 - NKT \ln \left( 2 \operatorname{ch} \left[ \frac{g\mu_B}{2KT} (B_0 + \lambda M) \right] \right) \quad (11)$$

En écriture réduite :

$$F_R = \frac{M_R^2}{2} - T_R \ln \left( 2 \operatorname{ch} \left[ \frac{M_R}{T_R} \right] \right) \quad (12)$$



Pour connaître l'aimantation  $M$ , on résout  $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ .

On dessous d'une température  $T_c$  (température de Curie), il y a trois solutions  $(-M, 0, +M)$ . La solution nulle est instable : le matériau est donc aimanté.

Au dessus de  $T_c$ , il n'y a plus qu'une solution  $M = 0$ . Le matériau n'est plus aimanté.

Remarque : Si on observe pas d'aimantation macroscopique, c'est que le matériau est divisé en domaines de Weiss

Remarque : Lorsqu'on s'approche de  $T_c$ , l'aimantation ne saute pas de manière discontinue d'un  $M$  non nul à  $M = 0$ . La discontinuité se situe au niveau de la dérivée de  $M$  par rapport à  $T$  (voir figure). On parle de transition de phase du second ordre. En particulier, la chaleur latente de transition est nulle pour ces transitions : on ne va pas observer de palier de température à  $T = T_c$  lorsqu'on chauffe le clou, contrairement à ce qu'on observe quand on fait fondre de la glace.

## Conclusion

On conclut/ouvre sur la théorie de Landau.

On remarque que, lorsqu'on refroidit du fer, il y a brisure de symétrie : l'aimantation passe de nulle (situation symétrique) à positive ou négative, aléatoirement (brisure de symétrie).

La théorie de Landau généralise le concept et définissant des paramètres d'ordre qui sont nul dans la phase la plus symétrique, et non nul dans la phase la moins symétrique. Dans notre cas, l'aimantation est directement le paramètre d'ordre.

Si le paramètre d'ordre est discontinue (passe directement de 0 à une valeur non nulle), alors on parle de transition du 1er ordre.

Si le paramètre passe sans discontinuité de 0 aux valeurs non nulles, alors on parle de transition d'ordre 2 (c'est le cas de l'aimantation).

Dans le cas d'une transition liquide->solide, on passe d'un milieu isotrope (sans direction privilégiée, tous les axes sont axes de symétrie) à un cristal (seuls certains axes sont des axes de symétrie). Il y a bien brisure de symétrie entre la phase fluide et la phase solide. Un paramètre d'ordre peut être, par exemple, l'inverse du nombre d'axe de symétrie. Il passe de 0 (un nombre infini d'axe de symétrie) à une valeur non nul (nombre discret d'axe de symétrie) brutalement à la transition : il s'agit d'une transition d'ordre 1.

## Annexe

### Formule Clapeyron demo

Thermodynamique [Diu,Lederer,Roulet,Guthmann]

#### 2. LA RELATION DE CLAPEYRON

Lors d'une transition du premier ordre (A)–(B) se produisant à la température  $T$  et à la pression  $p_{AB}(T)$ , les discontinuités de l'entropie et du volume sont nécessairement corrélées. Elles vérifient la *relation de Clapeyron*

$$L(T) = T[v_B - v_A] \frac{dp_{AB}}{dT}, \quad (\text{III.22})$$

qui exprime la chaleur latente molaire  $L(T)$  à partir de la différence des volumes molaires  $v_A$  et  $v_B$  des deux phases en équilibre mutuel, et de la pente de la courbe de transition à la même température.

15. Elle peut exceptionnellement s'annuler pour certaines valeurs de  $T$  : c'est le cas pour celle de l'hélium (voir supplément J). Elle peut même être intrinsèquement nulle (supplément I, § 3, p. 648).

### III. Étude thermodynamique d'une transition de phases du premier ordre

325

Nous savons que le potentiel chimique est continu à la transition (§ 3, p. 319) :

$$\mu_A(T, p_{AB}(T)) = \mu_B(T, p_{AB}(T)). \quad (1)$$

Cette égalité vaut tant qu'il y a équilibre entre les deux phases. Dérivons les deux membres par rapport à  $T$ , seule variable ici :

$$\left. \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right|_T \frac{dp_{AB}}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right|_T \frac{dp_{AB}}{dT}. \quad (2)$$

La dérivée  $dp_{AB}/dT$  caractérise la *pente de la courbe de transition* dans le plan  $(T, p)$ , à la température  $T$ . Les dérivées partielles de  $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont connues (chapitre 4, formule (II.37), p. 141) :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_p &= -s_i(T, p), \\ \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_T &= v_i(T, p), \end{aligned} \quad i = A \text{ ou } B \quad (3)$$

(l'entropie  $s_i$  et le volume  $v_i$  se rapportent à une mole). On peut donc écrire (2) sous la forme

$$(v_B - v_A) \frac{dp_{AB}}{dT} - (s_B - s_A) = 0; \quad (4)$$

tous les volumes et entropies molaires qui apparaissent ici (et dans toute la suite de ce paragraphe), sont à prendre dans les *conditions de l'équilibre* :  $p = p_{AB}(T)$

Si l'on introduit dans (4) la *chaleur latente molaire*

$$L(T) \doteq T[s_B - s_A], \quad (5)$$

on obtient la relation (III.22).

## Transition ferro-para demo

Physique statistique [Diu,Lederer,Roulet,Guthmann]

### 1. PRINCIPE DE L'APPROXIMATION

#### a. L'hypothèse du « champ moléculaire »

Considérons un site particulier du réseau, le site ( $i$ ), et isolons, dans l'hamiltonien de Heisenberg, la partie  $H_i$  qui fait intervenir ce site :

$$H_i = -\vec{S}_i \cdot \left[ g\mu_B \vec{B}_0 + J \sum_{j \in v(i)} \vec{S}_j \right] \quad (\text{J.15})$$

(la sommation porte uniquement sur les sites ( $j$ ) plus proches voisins du site ( $i$ ). Tout se passe, pour ce site ( $i$ ), comme s'il était soumis à un champ magnétique effectif

$$\vec{B}^{(i)} \hat{=} \vec{B}_0 + \frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in v(i)} \vec{S}_j, \quad (\text{J.16})$$

puisqu'alors

$$H_i = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}^{(i)}. \quad (\text{J.17})$$

Le second terme de (J.16), qui s'ajoute ainsi au champ  $\vec{B}_0$ , est le « champ moléculaire »; il traduit l'action sur le site ( $i$ ) des autres sites du cristal.

Proposée par P. Weiss en 1907, l'approximation de champ moyen consiste à négliger les fluctuations de ce champ moléculaire et à le remplacer par sa valeur moyenne. Dans un cristal ferromagnétique, chaque spin a la même valeur moyenne, reliée à l'aimantation  $\vec{M}$  par

$$\vec{M} = \frac{N}{V} g\mu_B \overline{\vec{S}_i}; \quad (\text{J.18})$$

le champ effectif moyen

$$\vec{B}_{\text{eff}} \hat{=} \overline{\vec{B}^{(i)}} \quad (\text{J.19})$$

est donc le même en tout point du réseau, et de la forme

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \lambda \vec{M}, \quad (\text{J.20})$$

$$\text{avec } \lambda \hat{=} \frac{pJ}{(g\mu_B)^2} \times \frac{V}{N} \quad (\text{J.21})$$

( $p$  est le nombre des plus proches voisins d'un site donné).  $\vec{M}$  étant parallèle à  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{B}_{\text{eff}}$  est lui aussi uniforme et parallèle à cette direction.

Dans l'approximation de champ moyen, chacun des spins du cristal est soumis à la seule action du champ  $\vec{B}_{\text{eff}}$ , et nous sommes ramenés au problème de  $N$  spins indépendants, placés dans un champ magnétique uniforme (mais fonction de l'aimantation du cristal).

c. L'hamiltonien de Heisenberg dans l'approximation de champ moyen

Dans l'approximation de champ moyen, l'hamiltonien du système est donc, à un terme constant près, l'hamiltonien de  $N$  spins indépendants placés dans le champ  $\vec{B}_{\text{eff}}$  :

$$H_{\text{c.m.}} = -g\mu_B \vec{B}_{\text{eff}} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i + K . \quad (\text{J.24})$$

Le terme constant  $K$  peut être déterminé en comparant les valeurs moyennes des deux hamiltoniens (J.8) et (J.24). Le champ moyen, par principe, néglige les corrélations entre les spins des différents sites du cristal : la moyenne du produit  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  est donc, dans cette approximation, égale au produit des moyennes de  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ . Utilisant (J.19) et (J.16), on obtient

$$\bar{H}_{\text{c.m.}} = -g\mu_B \vec{B}_0 \cdot N\bar{\vec{S}}_i - JpN\bar{S}_i^2 + K \quad (\text{J.25})$$

et 
$$\bar{H}_H = -g\mu_B \vec{B}_0 \cdot N\bar{\vec{S}}_i - J \frac{Np}{2} \bar{S}_i^2 . \quad (\text{J.26})$$

La valeur de  $K$  s'en déduit immédiatement et l'hamiltonien de Heisenberg approché s'écrit<sup>(18)</sup>, si l'on remplace  $\vec{S}_i$  par sa valeur tirée de (J.18),

$$H_{\text{c.m.}} = -g\mu_B \vec{B}_{\text{eff}} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i + J \frac{Np}{2} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2 . \quad (\text{J.27})$$

Contrairement au cas de  $N$  spins véritablement indépendants, *le terme constant joue ici un rôle essentiel*. En effet  $K$ , comme d'ailleurs  $B_{\text{eff}}$ , dépend de l'aimantation  $M$ , c'est-à-dire de l'inconnue qu'on cherche à déterminer; on ne peut donc pas l'éliminer par un simple changement de l'origine des énergies, puisque cela reviendrait à prendre une origine des énergies différente pour chaque état d'aimantation du cristal.

Le principe de l'approximation de champ moyen consiste à calculer les propriétés du système (à partir de l'hamiltonien  $H_{\text{c.m.}}$ ) comme si  $M$  était donnée. Mais  $M$  est en réalité une *variable interne qui doit s'ajuster pour que l'énergie libre soit minimum*. Nous allons voir qu'on retrouve ainsi l'équation d'autocohérence (J.23). Celle-ci permet ensuite de calculer les valeurs possibles de  $M$  et d'en déduire toutes les propriétés du système.

18. On trouve le même résultat si, notant que

$$\sum_{(i,j)_v} \dots = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} \dots , \quad (1)$$

on effectue directement, dans l'hamiltonien de Heisenberg, la substitution

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \longrightarrow \vec{S}_i \cdot \bar{\vec{S}}_j + \bar{\vec{S}}_i \cdot \vec{S}_j - \bar{\vec{S}}_i \cdot \bar{\vec{S}}_j \quad (2)$$

(on retranche le produit des valeurs moyennes pour conserver la valeur moyenne du produit  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  dans la substitution).

## 456 Complément III.J

## d. Fonction de partition et énergie libre

Pour le système de  $N$  spins  $1/2$  « indépendants » décrit par l'hamiltonien (J.27), la fonction de partition se calcule sans difficulté<sup>(19)</sup> :

$$Z_{c.m.} = \left[ 2 \exp \left\{ -\frac{pJ}{2kT} \left( \frac{V}{N} \frac{M}{g\mu_B} \right)^2 \right\} \operatorname{ch} \left( \frac{g\mu_B}{2kT} B_{\text{eff}} \right) \right]^N. \quad (\text{J.28})$$

On en déduit l'énergie libre

$$F_{c.m.} \hat{=} -kT \ln Z_{c.m.} = -\frac{NJp}{2} \left( \frac{V}{N} \frac{M}{g\mu_B} \right)^2 - NkT \ln \left\{ 2 \operatorname{ch} \left[ \frac{g\mu_B}{2kT} (B_0 + \lambda M) \right] \right\}. \quad (\text{J.29})$$

La valeur de  $M$  à l'équilibre est celle qui rend  $F_{c.m.}$  minimum.  $M$  est donc solution de

$$\partial F_{c.m.} / \partial M = 0, \quad (\text{J.30})$$

ce qui, comme il se doit, redonne l'équation d'autocoherence (J.23). Mais la connaissance de  $F_{c.m.}$  en fonction de  $M$  va nous permettre en outre de décider lesquelles parmi les solutions de (J.23) correspondent à des états d'équilibre stables, c'est-à-dire à des *minimums* de l'énergie libre. Une fois déterminée une valeur de  $M$  acceptable, la véritable énergie libre du système s'obtient en remplaçant dans (J.29)  $M$  par cette valeur, fonction de  $B_0$  et  $T$ .

## 2. PROPRIÉTÉS DU SYSTÈME EN CHAMP NUL

En l'absence de champ extérieur ( $B_0 = 0$ ), l'équation (J.23) s'écrit, à l'aide de l'expression (J.21) de  $\lambda$  :

$$\frac{M}{M_\infty} = \operatorname{th} \frac{pJ}{4kT} \frac{M}{M_\infty}, \quad (\text{J.31})$$

$$\text{où } M_\infty \hat{=} \frac{Ng\mu_B}{2V} \quad (\text{J.32})$$

est l'aimantation maximum que peut prendre le cristal (*aimantation à saturation*); elle correspond à l'état parfaitement ordonné dans lequel tous les moments magnétiques pointent dans la même direction. L'équation transcendante (J.31) peut être commodément résolue graphiquement en traçant les deux courbes :

$$\frac{M}{M_\infty} = \operatorname{th} x, \quad (\text{J.33})$$

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4kT}{pJ} x, \quad (\text{J.34})$$

et en cherchant leurs points d'intersection (fig. 7).

19. Le plus simple est d'écrire

$$H_{c.m.} = \sum_{i=1}^N \left[ -g\mu_B \vec{B}_{\text{eff}} \cdot \vec{S}_i + \frac{1}{2} Jp \left( \frac{V}{N} \frac{M}{g\mu_B} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

La fonction de partition se factorise donc :

$$Z_{c.m.} = (z)^N, \quad (2)$$

où  $z$  est la fonction de partition pour un seul spin. Celui-ci a seulement deux états, d'énergies respectives :

$$\epsilon_{\pm} = \frac{1}{2} Jp \left( \frac{V}{N} \frac{M}{g\mu_B} \right)^2 \mp \frac{1}{2} g\mu_B B_{\text{eff}}. \quad (3)$$

$$\text{D'où } z = e^{-\epsilon_+/kT} + e^{-\epsilon_-/kT}, \quad (4)$$

et par suite le résultat (J.28).

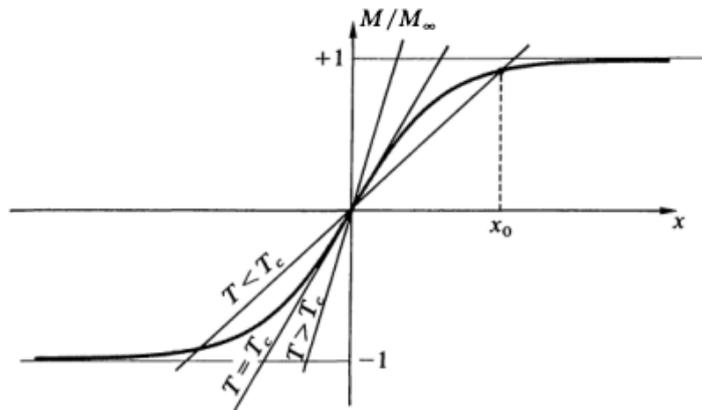


FIGURE 7

Résolution graphique de l'équation d'autocohérence en champ nul. Les points d'intersection entre la courbe  $M/M_\infty = \text{th } x$  (en trait gras) et la droite de pente variable  $M/M_\infty = xT/T_c$  (en trait léger, pour trois valeurs de  $T$ ) déterminent les aimantations spontanées possibles dans l'approximation de champ moyen.

#### a. Température critique

Les deux courbes se coupent toujours à l'origine des coordonnées :  $M = 0$  est toujours solution de l'équation d'autocohérence. Mais il existe deux autres intersections si la pente de la droite (J.34) est inférieure à celle de la tangente à la courbe (J.33) en  $x = 0$ . Autrement dit, si

$$T < T_c \cong \frac{pJ}{4k}, \quad (\text{J.35})$$

il existe deux solutions symétriques  $+M_0$  et  $-M_0$ , correspondant à une aimantation non nulle du cristal. En examinant la forme de l'énergie libre  $F_{c.m.}$  en fonction de  $M$  (fig. 8), on se convainc aisément que pour  $T < T_c$ ,  $F_{c.m.}$  est minimum pour ces deux solutions symétriques, alors que l'aimantation nulle correspond à un maximum local. Pour  $T > T_c$ , il n'y a qu'une solution,  $M = 0$ , et  $F_{c.m.}$  est minimum en ce point.

La température  $T_c$ , qui sépare une région à aimantation non nulle ( $T < T_c$ ) d'une région à aimantation nulle ( $T > T_c$ ), est donc la *température de Curie* du cristal dans l'approximation de champ moyen.

#### b. Aimantation

En dessous de  $T_c$ , le système a plusieurs directions possibles, équivalentes, pour son aimantation. Pour atteindre l'équilibre, il doit cependant choisir l'une d'elles; l'équation (J.31) détermine en fait le module  $M_0$  de cette aimantation d'équilibre. Il est facile de tracer la courbe  $M_0(T)$  en faisant varier la pente (proportionnelle à  $T$ ) de la droite (J.34) et en suivant sur la figure 7 son intersection avec la tangente hyperbolique du côté des  $x$  positifs.

A température nulle, les deux courbes se coupent pour  $x$  infini, et  $M_0/M_\infty = 1$ : le système se trouve dans son état fondamental, correspondant à l'aimantation  $M_\infty$ . Quand la température augmente, la pente de la droite augmente et l'aimantation diminue; elle s'annule à  $T = T_c$ .

On peut donner une forme analytique approchée pour  $M_0(T)$  dans la limite de basse température, et au voisinage de  $T_c$ . Aux basses températures ( $T \ll T_c$ ),  $x_0$  est très grand ( $x_0 \gg 1$ ); le développement limité de  $\text{th } x$  conduit à<sup>(20)</sup>

$$\frac{M_0}{M_\infty} \simeq 1 - 2 \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right), \quad T \ll T_c. \quad (\text{J.36})$$

20. Si  $x \gg 1$ ,

$$\text{th } x = 1 - 2e^{-2x}, \quad (1)$$

de sorte que

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{Tx}{T_c} \simeq 1 - 2e^{-2x}. \quad (2)$$

A l'ordre le plus bas,

$$x = T_c/T, \quad (3)$$

ce qui, reporté dans le second membre de (2), donne le résultat (J.36).

Pour  $T$  voisin de  $T_c$ ,  $x_0$  est voisin de zéro ( $x_0 \ll 1$ ); le développement de  $\text{th } x$ , à  $x$  petit cette fois, donne<sup>(21)</sup>

$$\frac{M_0}{M_\infty} = \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}, \quad 0 < \frac{T_c - T}{T_c} \ll 1. \quad (\text{J.37})$$

Dans la région intermédiaire, une résolution graphique, ou un calcul numérique, est nécessaire. L'allure de la courbe  $M_0(T)$  est celle de la figure 5.