

## TD n°III : Les Transitions de phase

### Correction de l'exercice 11 : Quelques questions sur les transitions de phase

1. Voici une liste (non exhaustive) de transitions de phase :

- Les changements d'état (vapeur/liquide/solide)
- Les transitions entre variétés allotropiques d'un même corps pur solide (par effet de pression ou de température)
- La transition ferromagnétique/paramagnétique
- La transition métal normal/supraconducteur.
- Les transitions dans les cristaux liquides (isotrope/nématique [orientation]/smectique [orientation + position]).

2. Un corps peut, suivant les conditions qui lui sont imposées, se présenter sous diverses phases. Une transition de phase se produit lorsqu'une phase devient thermodynamiquement instable et que le système passe dans une nouvelle phase. Une transition de phase se manifeste par un changement brutal qualitatif et quantitatif des propriétés macroscopiques du système lorsqu'on varie un des ses paramètres de contrôle (température, pression, champ magnétique...). Mathématiquement cela correspond à une non analyticité du potentiel thermodynamique adéquat (souvent l'énergie libre) [ne pas dire  a comme  a à l'agreg].

*Remarque : Une fonction analytique et développable en série entière en tout point de son domaine de définition*

Ceci inclut les cas où le potentiel thermodynamique ou n'importe laquelle de ses dérivées partielles est discontinu ou diverge mais pas seulement ! Il existe des fonctions non analytiques en un point mais dont toutes les dérivées en ce point sont continues. Cela donne par exemple lieu à la transition BKT [Berezinsky-Kosterlitz-Thouless].

3. Il existe plusieurs définitions de l'ordre d'une transition sur lesquelles il n'est pas utile de s'étendre. On retiendra la classification de Landau, qui est celle sur laquelle vous pourriez être interrogés :

- Les transitions du premier ordre sont celles qui ne possèdent pas de paramètre d'ordre ou qui possèdent un paramètre d'ordre discontinu à la transition de phase. Il faut savoir que ces transitions s'accompagnent d'une énergie latente de transition et qu'elles permettent la coexistence des phases. C'est le cas des changements d' tat.

- Toutes les autres transitions sont du second ordre, elles possèdent un paramètre d'ordre continu à la transition de phase. Elles ne font pas intervenir d'énergie latente de transition et ne permettent pas la coexistence des phases. C'est le cas de la transition ferro-para.

Pour rappel le paramètre d'ordre est une quantité non unique qui est généralement nulle dans la phase symétrique (ou désordonnée, généralement la phase à haute température) et non nulle dans la phase ordonnée. C'est typiquement l'aimantation d'un solide ou une combinaison des masses volumiques par exemple  $\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{gaz}}$ .

### Correction de l'exercice 12 : Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Rien, dans le modèle du gaz parfait, ne permet d'expliquer la transition de phase : un gaz parfait à température ambiante le reste à toute température. Il n'y a aucune limite en pression, volume, température, à la loi  $PV = nRT$ . L'ingrédient qui manque est l'interaction entre les particules ! On a expliqué dans un exercice pr c dent que le modèle de Van der Waals permet, même imparfaitement, de corriger le modèle du gaz parfait en y incorporant une interaction type Lennard-Jones entre les particules. On va voir que cela suffit à mettre en évidence une transition de phase.

2. Rappelons déjà que les isothermes de Van der Waals ont la forme ci-après :

Dès lors, la condition

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T > 0 \quad \text{impose que} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0,$$

c'est-à-dire que lorsque la pression augmente le volume doit diminuer, ce qui est assez intuitif. En terme de la fonction  $p(V)$  elle doit être strictement décroissante et d'aucun constatera que ce n'est pas le cas sur tout le domaine de volume étudié pour les isothermes de Van der Waals de températures inférieures à une température critique (proche de  $T_3$ ) : il existe une zone problématique sur laquelle  $p(V)$  croît. Sur la figure 7 cela concerne la branche QN.

3. De la définition  $G = H - TS$  on déduit immédiatement  $dG = V dp - S dT$  de sorte que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -V\chi_T.$$

De la première égalité, on déduit que la pente de chaque branche  $G(p)$  est donnée par le volume en chaque point de sorte que, étant donné  $0 < V(PQ) < V(QN) < V(NM)$ ,

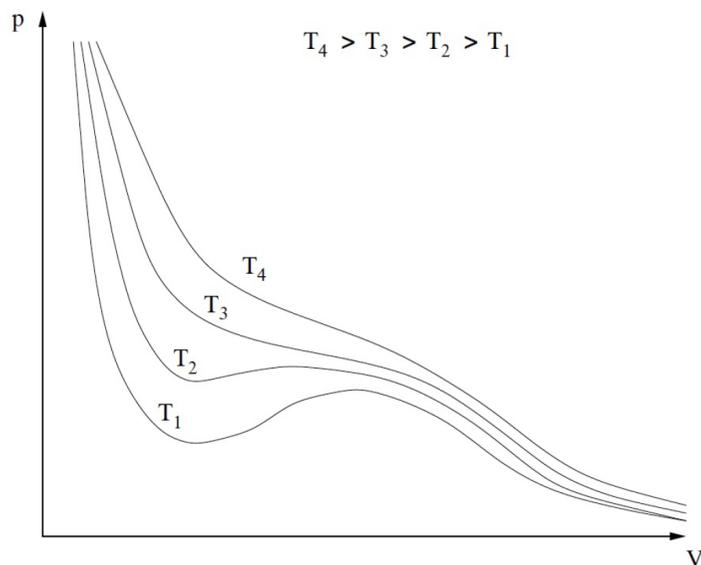


FIGURE 6 – Isothermes du fluide de Van der Waals pour différentes températures. La température  $T_3$  correspond à la température critique.

la fonction  $G(p)$  est toujours strictement croissante et en tout point moins pentue sur la branche PQ que sur la branche QN et sur ces deux branches que sur la branche NM.

De la seconde égalité, on déduit la concavité de chaque branche :

- Sur les branches stables PQ et NM on a  $\partial^2 G / \partial p^2|_T < 0$  donc la fonction  $G(p)$  est concave.
- Sur la branche instable QN on a  $\partial^2 G / \partial p^2|_T > 0$  donc la fonction  $G(p)$  est convexe.

Si on s'intéresse enfin en la valeur de  $G$  aux points particuliers étudiés on peut intuitiver [ou faire confiance à l'**expérience**] que la vapeur est stable à faible pression et le liquide stable à haute pression de sorte que :

- $p_N = p_P$  mais  $G(P) < G(N)$ ,
- $p_Q = p_M$  mais  $G(M) < G(Q)$ .

Le graphe de  $G(p)$  est alors extrêmement contraint et prend nécessairement la forme suivante :

4. Le point E est représenté sur la figure 8.

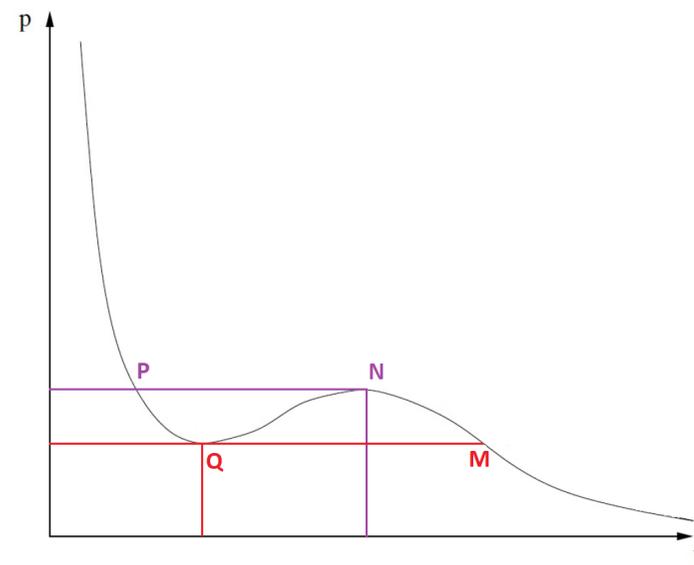


FIGURE 7 – Isotherme du fluide de Van der Waals pour une température inférieure à la température critique et points d'intérêt. La branche PQ correspond à la phase liquide, la branche QN est instable et la branche NM correspond à la vapeur.

- Si  $p < p_E$  l'enthalpie est plus faible sur la branche (ME) que sur la branche (QE) de sorte que la vapeur est plus stable : le mélange devient totalement vapeur.
- Si  $p > p_E$  l'enthalpie est plus faible sur la branche (EP) que sur la branche (EN) de sorte que le liquide est plus stable : le mélange devient totalement liquide.

Ainsi, il n'y a qu'à la pression  $p = p_E$  que, les enthalpies des deux phases étant égales, on peut espérer les voir coexister. Cette pression est donc par définition la pression de vapeur saturante.

5. On considère la transformation de D à F selon l'isotherme représentée. Comme ces deux états initial et final sont à la pression  $p = p_E$  l'enthalpie et la même dans une phase ou dans l'autre et  $\Delta G = 0$ . Comme de plus on a effectivement suivi l'isotherme on peut écrire  $\Delta G = \int_D^F p dV$ . Une intégration par partie permet alors d'écrire

$$[Vp] - \int_D^F p dV = 0$$

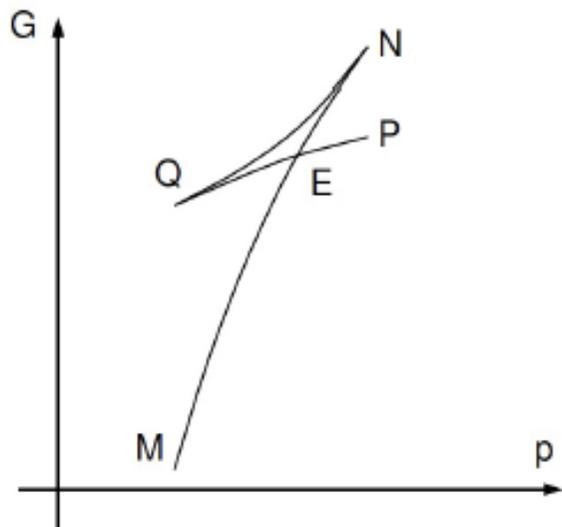


FIGURE 8 – Graphe représentant l'allure des variations de l'enthalpie libre avec la pression du système étant données les contraintes géométriques explicitées plus haut.

que l'on peut décomposer comme la somme entre D et E et entre E et F.

$$\begin{aligned}\Delta G = 0 &= \left( [Vp]_D^E - \int_D^E p dV \right) + \left( [Vp]_E^F - \int_E^F p dV \right) \\ &= \left( [Vp]_D^E - \int_D^E p dV \right) - \left( -[Vp]_E^F + \int_E^F p dV \right)\end{aligned}$$

Chaque terme s'interprète graphiquement :

- $[Vp]_D^E$  est l'aire du rectangle sous le segment DE.
- $\int_D^E p dV$  est l'aire sous l'isotherme  $p(V)$  entre D et E.
- $[Vp]_E^F$  est l'aire du rectangle sous le segment EF.
- $\int_E^F p dV$  est l'aire sous l'isotherme  $p(V)$  entre E et F.

Ainsi,  $\left( [Vp]_D^E - \int_D^E p dV \right)$  est l'aire du creux DQE et  $\left( -[Vp]_E^F + \int_E^F p dV \right)$  celle de la bosse ENF. Ces deux aires doivent être égales ! Cette construction est appelée construction de Maxwell.

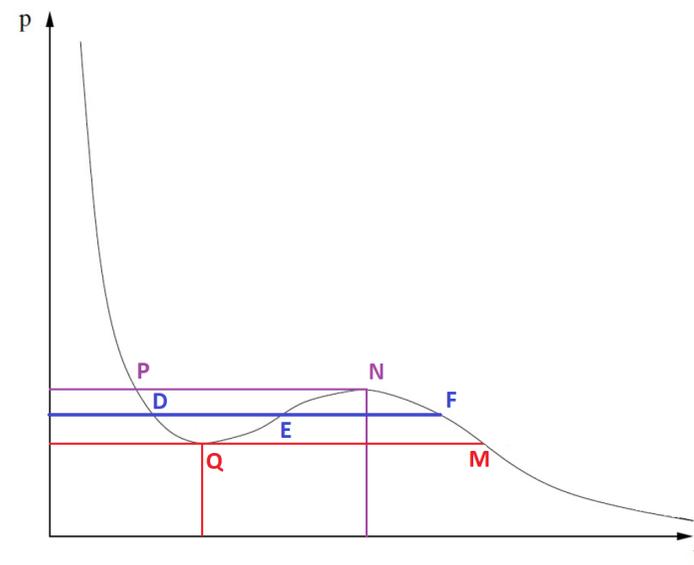


FIGURE 9 – Définition graphique des points D, E et F

6. Considérons un liquide à une pression  $p > p_E$ , auquel on fait subir une détente lente. Le point représentatif de l'état du corps dans le diagramme  $(G, p)$  se déplace sur la branche (EP), en direction de E. En l'absence de perturbation, il est possible que le corps se retrouve dans le prolongement de cette branche, à savoir sur (EQ). Celle-ci n'est pas la plus stable, mais elle n'en est pas moins une succession d'états d'équilibre dits métastables. Il suffit alors d'une perturbation du milieu pour que le système tombe brutalement sur la branche stable EM. De même, si on prend un gaz qu'on comprime lentement, on peut passer de la branche (EM) à la branche (EN) métastable.

Ces deux phénomènes de retard expliquent les propriétés des chambres à brouillard, dans lesquelles une vapeur métastable est perturbée et se condense au passage d'une particule énergétique, et des chambres à bulles, dans lesquelles c'est un liquide métastable qui se vaporise. Le retour à l'équilibre stable est local dans les deux cas, et permet de matérialiser les trajectoires des particules perturbatrices. Par ailleurs, les chauffeuses chimiques (dites aussi bouillottes magiques) contiennent une solution aqueuse saturée en acétate de sodium en surfusion permettant de fournir de la chaleur en provoquant la solidification de la solution.

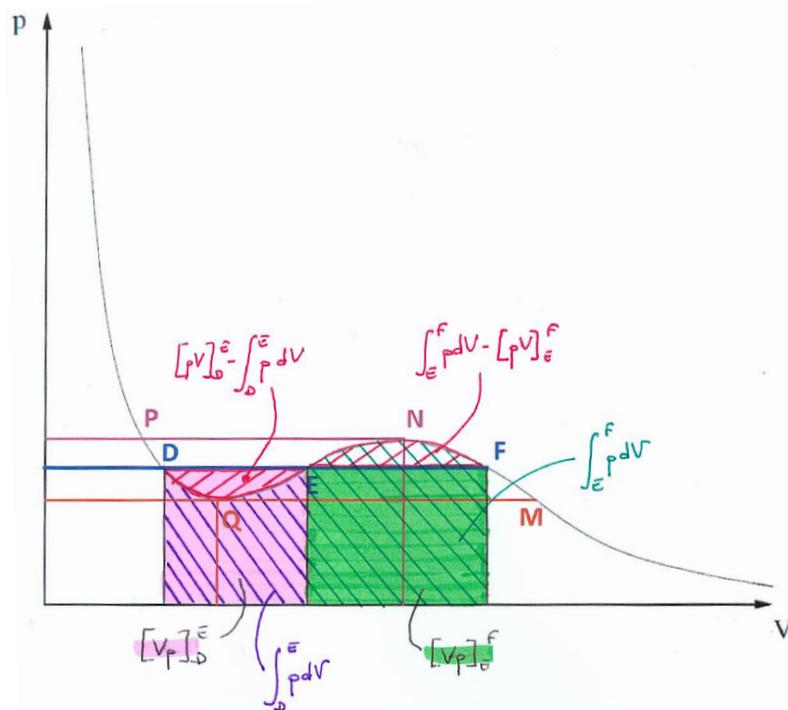


FIGURE 10 – Construction géométrique dite « de Maxwell » pour déterminer la position de la pression  $p_E$

Pour finir, dans le diagramme (p,V), la courbe constituée des points d'équilibre du type de F ou D est dite binodale. Celle constituée des points Q et N est dite spinodale.

### Correction de l'exercice 13 : Compression d'un mélange air - vapeur d'eau

1. Noter que l'ébullition correspond à la formation de bulles lors du passage violent d'un corps pur de l'état liquide à l'état gaz.

Le passage de l'état ...	à l'état ...	s'appelle :
Liquide	Solide	la <b>solidification</b>
Solide	Liquide	la <b>fusion</b>
Vapeur	Liquide	la <b>liquéfaction</b>
Liquide	Vapeur	la <b>vaporisation</b>
Vapeur	Solide	la <b>condensation</b>
Solide	Vapeur	la <b>sublimation</b>

2. Dans l'état initial, l'air et la vapeur d'eau étant présents en même quantité, leur pression partielle respective dans le mélange sont toutes deux égales à  $P_0$ . La vapeur d'eau est donc présente sous sa pression de vapeur saturante à  $100^\circ\text{C}$  et l'augmentation progressive de la pression entraîne un début de liquéfaction.

A l'état final il y a nécessairement un équilibre liquide vapeur car la liquéfaction totale de l'eau en présence d'air demanderait au piston de supporter une pression infinie (et de même un apport infini d'énergie). En effet, tant qu'il y a présence de vapeur d'eau dans le gaz, la pression partielle en eau doit être égale à la pression de vapeur saturante qui, à la température du système (maintenue constante ici) est d'un bar. Celle-ci étant proportionnelle à la quantité de matière de vapeur d'eau et à la pression totale on conçoit que, pour maintenir une pression partielle d'un bar avec une quantité de matière tendant vers 0, la pression totale du système doit diverger ce qui en soit n'est pas problématique si le piston est suffisamment rigide mais pose problème pour continuer à comprimer le gaz puisque le travail à fournir  $P_{\text{ext}} dV$  devient infini.

3. Du fait qu'on conserve tout au long de la transformation l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, sa pression partielle reste constante :  $P_{e,1} = P_0 = 1 \text{ bar}$ . La pression partielle de l'air est obtenue par différence avec la pression totale :  $P_{a,1} = 3P_0 - P_{e,1} = 2 \text{ bar}$ .

4. L'air subit une compression isotherme d'où en utilisant la loi de Mariotte (l'air

étant supposé parfait) on a  $PV = \text{cste}$  et

$$P_0(Sh_0) = P_{a,1}(Sh_1) \Rightarrow h_1 = h_0/2 = 10 \text{ cm}$$

5. On néglige le volume de liquide et on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. Il vient alors, pour la vapeur,

$$P_0(Sh_0) = \frac{m_0}{M}RT \quad \text{et} \quad P_1(Sh_1) = \frac{m_1}{M}RT.$$

On en déduit  $m_1 = m_0/2$  : la moitié de la masse d'eau initiale (ou de manière équivalente de sa quantité de matière) s'est liquéfiée.

6. La compression est isotherme de sorte que, déjà, la variation d'énergie interne de l'air (gaz parfait) est nulle. On s'intéresse ensuite à l'eau :  $U$  étant une fonction d'état on peut décomposer la transformation en une compression du gaz parfait puis le changement d'état d'une partie du gaz en liquide. Sur la première partie de la transformation l'énergie interne ne varie pas et sur la seconde partie, isobare, mieux vaut travailler avec l'enthalpie :

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= -\frac{m_0}{2} \Delta_{\text{vap}} H = -\frac{MP_0 Sh_0}{RT_0 2} \Delta_{\text{vap}} H \\ &= \Delta(U + pV) = \Delta U + P_0 \Delta V \quad \text{car pour l'eau} \quad P = P_0 = \text{cste}. \end{aligned}$$

Ainsi on a :

$$\Delta U = -\frac{MP_0 Sh_0}{RT_0 2} \Delta_{\text{vap}} H - P_0 \Delta V = -1205 \text{ J}.$$

### Correction de l'exercice 14 : Modèle de Landau des transitions de phase

1. Pour la branche où l'aimantation  $M$  est positive, sa valeur décroît depuis  $M(T = 0) > 0$  à  $M(T = T_c) = 0$  avec une pente verticale en  $M = 0$ . Pour  $T \geq T_c$ , l'aimantation est nulle.

Pour la transition liquide-vapeur, ce qui joue le rôle de l'aimantation est la densité volumique qui peut prendre deux valeurs (celle de la phase liquide et celle de la phase gaz) pour  $T \leq T_c$  mais une seule pour  $T \geq T_c$  (fluide supercritique). C'est alors la différence des densités qui s'annule en  $T = T_c$ .

2. La transition est du second ordre car toutes les dérivées premières du potentiel thermodynamique adéquat sont continues à la traversée de  $T_c$  y compris bien sûr l'aimantation (ou la différence de densité volumique pour la transition liquide vapeur) comme on pourra le confirmer par la suite. Un argument peut être plus convaincant dans un premier temps est de se raccrocher à l'expérience : un même cristal ne peut être à la fois ferro et paramagnétique ! Si les deux phases ne peuvent coexister c'est un signe que nous avons affaire à une transition d'ordre 2.

3. Pour un champ magnétique nul, l'énergie du système est bien sûr la même quelle que soit la direction de  $\vec{M}$  (isotropie). L'enthalpie libre ne dépend ainsi que du module de  $\vec{M}$  et pas de son orientation de sorte qu'on ne peut avoir de terme impair en aimantation.

4. Revenons à la fonction  $\bar{G}$  introduite ici. Elle correspond, pour  $T$  et  $p$  données, à l'énergie libre qu'aurait le système si l'aimantation était fixée à une valeur  $M$ . C'est donc une fonction différente de l'enthalpie libre à l'équilibre  $G_{\text{eq}}(T, p)$  qui ne dépend que de  $T$  et  $p$  (voire aussi  $B$ , paramètre extérieur). Le second principe de la thermodynamique nous dit que  $G_{\text{eq}}(T, p)$  correspond en fait au minimum de  $\bar{G}(T, p, M)$  par rapport à  $M$  pour  $T, p$  fixées. Ainsi, en cherchant ce minimum, on en déduit l'aimantation à l'équilibre  $M_{\text{eq}}(T, p)$ . On voit alors que  $\bar{G}(T, p, M_{\text{eq}}(T, p))$  est maintenant une fonction qui ne dépend plus que de la température et la pression, correspondant bien à l'enthalpie libre du système. On dérive donc le potentiel par rapport à l'aimantation pour déterminer ses minima :

$$\left. \frac{\partial \bar{G}}{\partial M} \right|_{T,p} = 0 \quad \text{pour} \quad M = M_{\text{eq}}.$$

On obtient l'équation :

$$2a(T)M_{\text{eq}} + 4b(T)M_{\text{eq}}^3 = 0.$$

Les solutions sont  $M_1 = 0$  (toujours) et  $M_2 = \sqrt{-a/2b}$  (sous réserve que  $a$  et  $b$  soient de signes opposés). Si  $M_2$  est effectivement solution,  $-M_2$  l'est aussi.

Pour déterminer la stabilité de ces solutions, il faut regarder le signe de la dérivée seconde de  $\bar{G}$  :

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial M^2} \right|_T = 2a(T) + 12b(T)M^2.$$

On a alors

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial M^2} \right|_T [M_1] = 2a(T) \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial M^2} \right|_T [M_2] = -4a(T).$$

Pour que le modèle corresponde à la situation réelle, il faut que la solution  $M_1$  soit stable pour  $T \geq T_c$  et que la solution  $M_2$  le soit pour  $T \leq T_c$ . Ceci est vérifié si  $a(T \leq T_c) \leq 0$  et  $a(T > T_c) > 0$ . Par continuité de  $\bar{G}$ , on a  $a(T_c) = 0$ . Ceci est en accord avec le fait que lorsqu'on se rapproche de la température critique par valeurs inférieures, la valeur de l'aimantation diminue jusqu'à la valeur nulle. Pour que la solution  $M_2$  soit bien définie pour  $T \leq T_c$ , il faut  $b(T \leq T_c) > 0$ . La solution  $M_1$  est toujours définie.

Enfin, il faut que la solution  $M_1$  soit stable en  $T = T_c$  or si on regarde la dérivée seconde de  $\bar{G}$  en  $M_1$  à  $T_c$  on trouve une valeur nulle ( $a(T_c) = 0$ ). Pour que la stabilité soit assurée il faut absolument  $b(T_c) > 0$  (réécrire le potentiel avec  $a = 0$  pour s'en convaincre) et donc, par continuité encore, que  $b(T)$  soit strictement positif au voisinage de la transition. On voit ainsi qu'avec  $b(T) > 0$ , la fonction présente déjà des minima. Comme  $M$  reste petit au voisinage de  $T_c$ , aller plus loin est inutile.

5. L'énergie d'interaction entre un moment magnétique  $\mathcal{M}$  et un champ magnétique  $B$  est de la forme  $-\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$ . Si on suppose que  $\bar{G}$  est un potentiel par unité de volume, il suffit de lui ajouter l'énergie magnétique volumique  $-\vec{M} \cdot \vec{B}$ . Nous avons vu précédemment que la fonction  $\bar{G}(T, M)$  ne dépendait que du module  $M$ , ici, on comprend que l'aimantation va s'orienter selon la direction du champ pour minimiser l'énergie, et on peut abandonner la notation vectorielle. Remarquons alors qu'on ajoute  $B$  aux autres variables naturelles  $T$  et  $p$  du potentiel  $G$ . Le nouvel équilibre est tel que  $(\partial G / \partial M)|_{T,p,B} = 0$  d'où :

$$2a(T)M_{\text{eq}} + 4b(T)M_{\text{eq}}^3 - B = 0.$$

Cela permet de définir implicitement la nouvelle aimantation d'équilibre  $M_{\text{eq}}(T, p, B)$  (que l'on peut par exemple résoudre graphiquement). On définira dans la suite  $\chi$  comme la dérivée de  $M$  par rapport à  $B$ . En dérivant l'équation précédente par rapport à  $B$ , on trouve :

$$\chi(2a + 12BM_{\text{eq}}^2) = 1$$

On a donc  $\chi = 1/2a(T)$  pour  $T > T_c$  et  $\chi = 1/(-4a(T))$  pour  $T \leq T_c$ .

**Remarque :** On a travaillé ici avec le champ magnétique  $\vec{B}$ . Il est normalement plus approprié d'utiliser l'excitation magnétique  $\vec{H}$  dans l'expression du potentiel, auquel cas on utilise la définition de la susceptibilité magnétique avec  $H$ . Pour plus de détails, voir le complément 5.B du DGLR de Thermodynamique.

$$6. a(T) = A \times (T - T_c).$$

7. On peut enfin écrire  $G(T, p)$  en remplaçant  $M$  par sa valeur à l'équilibre dans l'expression de  $G$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad G(T) &= G_0(T) - \frac{A^2}{2b_c}(T_c - T)^2 \\ \text{pour } T > T_c \quad G(T) &= G_0(T) \end{aligned}$$

On a l'identité thermodynamique pour  $G(T, p)$  :  $dG = -SdT + Vdp$ . On obtient ainsi l'entropie comme dérivée première au signe près de  $G$  :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad S(T) &= -\frac{dG_0}{dT} - \frac{A^2}{b_c}(T_c - T) \\ \text{pour } T > T_c \quad S(T) &= -\frac{dG_0}{dT} \end{aligned}$$

On voit ainsi avec ces expressions que l'entropie est continue en  $T = T_c$ , on peut en déduire la même chose pour  $H$  (puisque  $G = H - TS$ ) et donc qu'il n'y a pas d'enthalpie de changement de phase dans cette transition, la transition n'est effectivement pas du premier ordre. On peut calculer la capacité thermique à pression constante :  $C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$  (On peut utiliser la définition via l'enthalpie, les résultats seront les mêmes).

On a alors :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad C_p(T) &= -T \frac{d^2 G_0}{dT^2} + T \frac{A^2}{b_c} \\ \text{pour } T > T_c \quad C_p(T) &= -T \frac{d^2 G_0}{dT^2} \end{aligned}$$

Cette fois-ci, on voit que la capacité thermique est discontinue à la transition. Ceci est mesurable et fidèle à la réalité.

8. Puisque  $C_p$  est discontinue, on pose par convention  $\alpha = 0$ . Les résultats des questions précédentes donnent facilement  $\beta = 1/2$  et  $\gamma = 1$ . Pour  $T = T_c$ , on doit avoir  $-B + 4b(T = T_c)M^3 = 0$  et donc  $\delta = 3$ .

**Remarque :** normalement, les trois premiers exposants critiques sont définis de part et d'autre de la température critique et ne sont pas forcément les mêmes de chaque côté. Ici on peut voir qu'ils sont les mêmes et que ce n'était pas nécessaire de faire cette distinction.

9. La valeur expérimentale est donc bien différente de la valeur 1/2 obtenue à la question précédente. On remarque qu'au voisinage de la température critique, le modèle de Landau n'est plus correct car les fluctuations n'y sont plus négligeables. Développer le potentiel thermodynamique en puissances de l'aimantation (ce qui suppose l'aimantation faible) n'est alors plus possible. De manière générale, toute théorie de champ moyen (dont le modèle de Landau n'est qu'un exemple particulier) aurait donné un exposant critique valant 1/2 pour le paramètre d'ordre. Ici les exposants critiques du modèle de Landau correspondent parfaitement à ceux d'une théorie de champ moyen.

### Correction de l'exercice 15 : Solidification de l'Hélium 3 liquide

1. Considérons le changement d'état d'un corps pur entre les états 1 et 2. À l'équilibre des phases à la température  $T$ , les potentiels chimiques du corps pur dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_2(T) = \mu_1(T)$$

Si l'on modifie la température initiale de l'équilibre de  $dT$  tout en restant à l'équilibre des deux phases, la pression d'équilibre passe de  $p_{1 \rightarrow 2}$  à  $p_{1 \rightarrow 2} + dp_{1 \rightarrow 2}$  et les potentiels chimiques passent respectivement de  $\mu_1(T)$  à  $\mu_1(T) + d\mu_1$  et de  $\mu_2(T)$  à  $\mu_2 + d\mu_2$ . Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux lorsque le système atteint son nouvel équilibre. On peut écrire pour le nouvel équilibre :  $\mu_2 + d\mu_2 = \mu_1 + d\mu_1$  d'où l'égalité des variations des deux potentiels chimiques :

$$d\mu_2 = d\mu_1$$

Or, selon la relation de Gibbs-Duhem [à savoir redémontrer] appliquée à  $n$  moles de corps pur, la variation du potentiel chimique vaut :

$$n d\mu = V dp - S dT,$$

soit, en introduisant les volumes molaires  $V_{m,i}$  et entropies molaires  $S_{m,i}$  du corps pur,

$$d\mu = V_m dp - S_m dT.$$

Il s'ensuit, en déclinant l'expression pour chacune des deux phases et en considérant l'égalité des variations des potentiels chimiques :

$$V_{m,2} dp_{1 \rightarrow 2} - S_{m,2} dT = V_{m,1} dp_{1 \rightarrow 2} - S_{m,1} dT$$

i.e.

$$(V_{m,2} - V_{m,1}) dp_{1 \rightarrow 2} = (S_{m,2} - S_{m,1}) dT.$$

Comme (transition de phase de premier ordre)  $V_{m,1} \neq V_{m,2}$  et  $S_{m,1} \neq S_{m,2}$ , on peut écrire :

$$\frac{dp_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{S_{m,2} - S_{m,1}}{V_{m,2} - V_{m,1}}.$$

En introduisant l'enthalpie de changement d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$  l'entropie de changement d'état du corps pur vaut

$$S_{m,2} - S_{m,1} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T}.$$

En notant le volume de changement d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2} V = V_{m,2} - V_{m,1}$  on obtient finalement la formule de Clapeyron :

$$\boxed{\frac{dp_{1 \rightarrow 2}}{dT} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T \Delta_{1 \rightarrow 2} V}}.$$

2. En considérant une évolution réversible de changement d'état à  $T < T_0$ , on a, par mole,

$$L_f(T) = T(S_l - S_s) = RT(\alpha T - \ln(2))$$

soit

$$L_f(T) = RT \ln(2) \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

On constate qu'il faut extraire de la chaleur pour obtenir l'hélium 3 liquide et en fournir pour obtenir l'hélium 3 solide ! C'est tout à fait inhabituel (effets quantiques). Le tracé attendu est le suivant :

L'extremum correspond à  $dL_f/dT = 0$  i.e.  $T_m = T_0/2 = 0,15\text{K}$  et  $L_f(T_m) = -0,43\text{mol}^{-1}$ .

3. On pense à utiliser la formule de Clapeyron (puisque on a demandé à la démontrer...):

$$\frac{dp_s}{dT} = L_f T \Delta V = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

intégré en

$$P_s(T) = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left( \frac{T^2}{2T_0} - T + C \right)$$

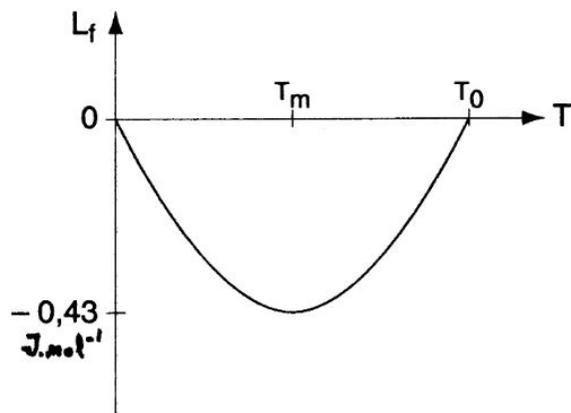


FIGURE 11 – Chaleur latente de fusion sur la plage de température qui nous intéresse. Le fait remarquable est l'existence d'un minimum.

et la connaissance de  $P_s(T_0)$  donne la valeur de la constante  $C$  :

$$C = \frac{T_0}{2} + \Delta V \frac{P_s(T_0)}{R \ln(2)}$$

et ainsi,  $P_s(0) = 36 \cdot 10^5$  Pa. L'allure de  $P_s(T)$  est la suivante :

On note l'évolution étrange de la pression en dessous de  $T_0$ , toujours liée aux effets quantiques.

4. À  $T_A$ ,  $S_A = \alpha RT_A$  et à  $T_B$ ,  $S_B = xR \ln(2) + (1-x)\alpha RT_B$ . Or, l'évolution est isentropique donc  $S_A = S_B$  et on tire

$$x = \frac{\alpha(T_A - T_B)}{\ln(2) - \alpha T_B} = \frac{T_A - T_B}{T_0 - T_B}$$

La représentation attendue est la suivante :

On note que par compression,  $x$  augmente et  $T_B$  diminue, ce qui n'est encore une fois pas commun !

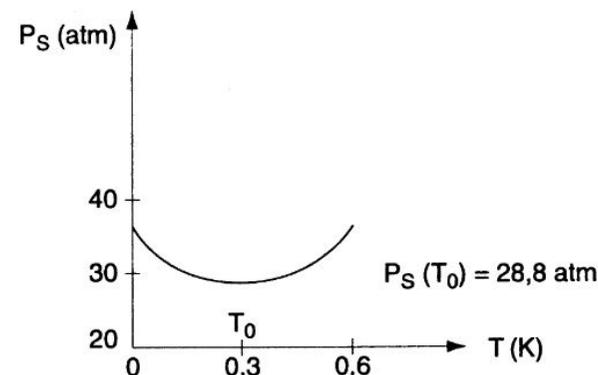


FIGURE 12 – Pression d'équilibre de solidification de l'hélium 3 (en atmosphère) en fonction de la température (en Kelvin).

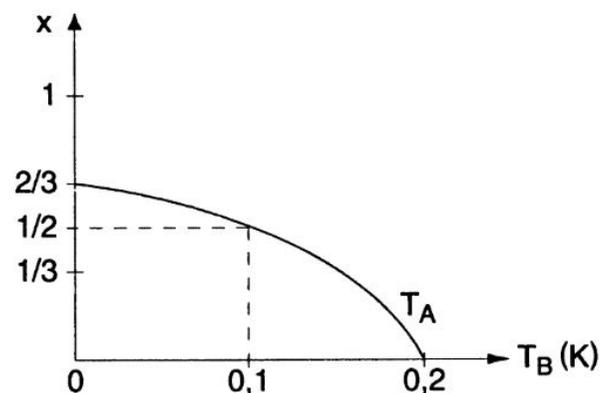


FIGURE 13 – Fraction d'hélium 3 solidifiée dans le système en fonction de la température de l'état final.