

## TD n°III : Les Transitions de phase

### ♥ Exercice 11 : Quelques questions sur les transitions de phase

Avec ce troisième TD nous attaquons l'étude d'un pan vaste et complexe de la physique qui a trait à de multiples domaines et occupe encore, pour certains systèmes, nombre de chercheurs aujourd'hui. L'objectif de ce TD est de se pencher d'abord sur la transition la plus fameuse en thermodynamique : la transition liquide vapeur ; que nous étudions d'abord de manière assez fondamentale puis en « applications » au niveau prépa. Enfin nous terminons par l'étude d'un modèle universel pour les transitions de phase du second ordre : le modèle de Landau. Pour se lancer, quelques questions d'ordre général.

1. Donner différents exemples de transitions de phase.
2. Comment définir ce qu'est une transition de phase ?
3. Définir l'ordre d'une transition de phase. Qu'est-ce qu'un paramètre d'ordre ?

### Exercice 12 : Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

♥ 1. Pour un gaz parfait, que se passe-t-il si on fait tendre la température (par exemple) vers 0 K ? Quel ingrédient manque-t-il au modèle pour décrire la transition de phase ?

Le but de cet exercice est de montrer que l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals permet de prédire que pour une température inférieure à une température critique, il peut exister deux phases de volumes massiques différents qui ne coexistent à l'équilibre qu'à une pression donnée (pour une température fixée).

2. Rappeler graphiquement la forme des isothermes d'un fluide de Van der Waals, en particulier pour des températures inférieures à la température critique  $T_c$ . On rappelle que la stabilité implique

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T > 0.$$

Montrer que pour un certain intervalle de pression, et dans un certain domaine de température, le fluide de Van der Waals peut posséder deux états d'équilibre stable. On supposera dans la suite que l'état le plus dense décrit une phase liquide et l'état le moins dense une phase gazeuse. Repérer ces deux états sur le graphe.

3. En considérant les dérivées partielles successives de l'enthalpie libre par rapport

à la pression à température constante, donner l'allure des courbes  $G(p)$  correspondant aux différentes branches de l'isotherme  $T_0$  dans le diagramme  $(G, p)$ .

*Indication : Démontrer que  $\partial G/\partial V|_T = V$  et  $\partial^2 G/\partial p^2|_T = -\chi_T V$  puis réfléchissez, pour le tracer, aux différentes pentes, à la convexité de chaque morceau de courbe et à la position relative de certains points particuliers.*

4. On note  $E$  le point d'intersection des deux branches stables dans ce diagramme. Discuter l'évolution d'un mélange liquide - vapeur pour  $p < p_E$  et pour  $p > p_E$ . À quelle condition les deux phases peuvent-elles coexister ?

5. Montrer que  $p_E$  est caractérisée par l'égalité des aires comprises entre la courbe de l'isobare  $p = p_E$  et celle de l'isotherme. ◀

6. Lorsqu'on détend un liquide, on constate parfois qu'il reste liquide dans des conditions où il devrait être gazeux. Il y a retard à la vaporisation. Quels arcs des diagrammes  $(G, p)$  et  $(p, V)$  rendent compte de cet état métastable ? Même question pour les retards à la liquéfaction. Déterminer alors quels sont les arcs métastables sur le diagramme de Clapeyron. Proposer des exemples d'applications.

### Exercice 13 : Compression d'un mélange air - vapeur d'eau

On enferme dans un cylindre droit de section  $S = 100 \text{ cm}^2$  un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau. Ce cylindre est fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable ; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat de température  $T_0 = 373 \text{ K}$ . Dans tout l'exercice le volume massique de l'eau liquide est négligé devant celui de la vapeur.

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est  $2P_0 = 2 \text{ bar}$  et la hauteur initiale du cylindre est  $h_0 = 20 \text{ cm}$ . On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale  $P_1 = 3P_0 = 3 \text{ bar}$ .

1. Rappeler les noms des six changements d'état possible d'un corps pur (pour s'échauffer et voir si vous avez de bons restes de cinquième...). ♥

2. Expliquer qu'il y a forcément un équilibre liquide-vapeur pour l'eau à l'état final. ◀

3. Déterminer les pressions partielles de l'air  $P_{a,1}$  et de l'eau  $P_{e,1}$  dans l'état final.

4. Déterminer la hauteur  $h_1$  du cylindre.

5. À l'état final, quelle proportion de l'eau totale se trouve sous forme vapeur ?

6. Quelle aura été la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du contenu du cylindre lors de

l'évolution envisagée ?

Données : enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K :  $\Delta_{\text{vap}}H = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### Exercice 14 : Modèle de Landau des transitions de phase

Expérimentalement, on observe qu'en l'absence de champ magnétique extérieur  $\vec{B}$  et à pression  $P$  fixée, certains corps possèdent des propriétés magnétiques dépendant de la température  $T$ . En dessous d'une température critique  $T_c$  appelée température de Curie, ils sont ferromagnétiques et possèdent une aimantation permanente  $\vec{M}$  non nulle. Au dessus de  $T_c$ , ils deviennent paramagnétiques avec une aimantation nulle (en fait proportionnelle au champ magnétique). On constate également que quand la température augmente, la désaimantation se fait de manière continue. On considère ici un tel corps, à une température proche de  $T_c$  et à pression extérieure constante.

*Note : en général, les cristaux ferromagnétiques sont organisés en domaines (de Weiss) de taille mésoscopique, possédant chacun une aimantation non nulle mais dont la direction de l'aimantation peut varier d'un domaine à l'autre en champ nul, pouvant résulter en une aimantation moyenne globale nulle. Dans ce qui suit, on considère toujours l'aimantation d'un domaine unique - Vous étudierez tout cela en détail dans les cours et TD de physique du solide.*

♡ 1. Tracer l'allure de la magnétisation d'un ferromagnétique en champ nul en fonction de la température. On introduira la température critique  $T_c$ . Tracer un graphe ★ similaire correspondant à la transition liquide-vapeur au voisinage du point critique.

2. Ces transitions de phase sont-elles du premier ou second ordre ?

On désire étudier plus en détail le comportement du modèle pour  $T$  proche de  $T_c$ . On considère la fonction  $\bar{G}(T, \vec{M}, P)$  (à champ magnétique nul) qui est l'enthalpie libre qu'aurait le système si son aimantation était fixée à la valeur  $\vec{M}$ . Il conviendra par la suite de chercher, à  $T, P$  fixées, la valeur  $\vec{M}_{\text{eq}}$  de l'aimantation à l'équilibre.

3. On cherche à écrire un développement de  $\bar{G}$  pour  $M = \|\vec{M}\|$  petit. Justifier que ce développement ne comporte que des termes pairs en  $\vec{M}$ . On remarquera donc que  $\bar{G}$  ne dépend que de la norme  $M$  (et pas de sa direction).

On l'écrit alors sous la forme :

$$\bar{G}(T, M) = G_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + \dots \quad (1)$$

*Note : toutes ces fonctions dépendent aussi implicitement de la pression, mais on ne s'intéresse pas à cette dépendance.*

4. Donner l'équation déterminant  $M$  à l'équilibre. Quel doit être le signe de  $a(T)$  en fonction de la température ? Qu'en est-il de  $b(T)$  ? Donner l'expression de  $M_{\text{eq}}(T)$  correspondant à l'équilibre. Justifier alors pourquoi il n'est pas nécessaire d'écrire des termes d'ordre supérieur ( $M^6, M^8$ , etc.) pour décrire cette transition de phase.

Pour la suite, on supposera que  $b(T) \approx b_c$  donc que la fonction reste constante dans le domaine de température qui nous intéresse (de part et d'autre de la transition).

5. Comment est modifiée  $G$  en présence d'un champ magnétique  $B$  ? Définir et calculer la susceptibilité magnétique  $\chi$  en champ nul.

Expérimentalement, pour  $T > T_c$ , la susceptibilité magnétique  $\chi$  vérifie la loi de Curie-Weiss :  $\chi \propto 1/(T - T_c)$ .

6. En déduire la forme de  $a(T)$  pour  $T > T_c$ . On supposera que cette forme reste correcte pour  $T < T_c$ , au moins pour des valeurs proches de  $T_c$ .

7. Retrouver que la transition étudiée se fait sans chaleur latente, et montrer que la capacité thermique à pression constante (en champ nul) est discontinue à la transition.

8. Lors d'une transition de phase du deuxième ordre, au voisinage du point critique, les systèmes physiques ont des comportements universels en lois de puissances caractérisés par des exposants, dits critiques. Calculer les exposants critiques suivants de ce modèle :

$$\begin{aligned} C_P(B=0) &\propto |T - T_c|^{-\alpha} & M(B=0) &\propto (T_c - T)^\beta \\ \chi(B=0) &\propto |T - T_c|^{-\gamma} & M(T=T_c) &\propto B^{1/\delta} \end{aligned}$$

9. La valeur expérimentale de  $\beta$  est proche de 0,35. Commenter.

**Exercice 15 : Solidification de l'Hélium 3 liquide**

L'Hélium 3 possède une propriété remarquable à basse température : l'entropie de la phase liquide est inférieure à celle de la phase solide au-dessous de  $T_0 = 0,3 \text{ K}$  (ceci provient de l'existence d'interactions entre les moments magnétiques nucléaires). On supposera que l'entropie molaire de la phase solide provient uniquement du désordre associé aux spins nucléaires et s'écrit  $S_s = R \ln(2)$ ; elle est donc indépendante de la température. Par ailleurs, on admettra que l'entropie molaire de la phase liquide varie linéairement avec  $T$  :  $S_l = \alpha RT$  avec  $\alpha = \ln(2)/0,3 \text{ K}^{-1}$  de sorte que, pour  $T = T_0$ ,  $S_l = S_s$ . Pour  $T < T_0$ , les diagrammes  $p(V)$  ont l'allure habituelle, avec un palier de fusion.

♡ 1. Démontrer la formule de Clapeyron :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L_f(T)}{T\Delta V_m}$$

où  $L_f(T)$  est la chaleur latente (préférez la formule enthalpie de changement d'état, mais la dénomination chaleur latente est encore beaucoup utilisée) molaire de fusion et  $\Delta V = V_{m,l} - V_{m,s}$  est la différence des volumes molaires des phases liquide et solide.  $p_s(T)$  est la pression d'équilibre de solidification.

2. Calculer  $L_f(T)$  au-dessous de  $T_0$ . Préciser le sens des échanges de chaleur au cours de la fusion et de la solidification. Tracer la courbe  $L_f(T)$  pour  $0 < T < T_0$ . Déterminer la température  $T_m$  correspondant au minimum de  $L_f(T)$  et calculer la chaleur latente molaire correspondante.

3. Établir l'expression de la pression de solidification  $p_s(T)$  en fonction de  $T$  et de  $\Delta V_m$ . On a  $\Delta V_m > 0$  que l'on suppose indépendant de  $T$ . Sachant que  $p_s(T_0) = 28,8 \text{ atm}$  et  $\Delta V_m = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer la pression de solidification à  $T = 0 \text{ K}$ . Tracer l'allure de la courbe  $p_s(T)$ .

4. On envisage une compression adiabatique réversible à partir d'un état initial A, où la température est  $T_A < T_0$  et où  $^3\text{He}$  est entièrement liquide, à un état final B, à la température  $T_B < T_A$  où une fraction molaire  $x$  de  $^3\text{He}$  a été solidifiée. Déterminer  $x$  en fonction de  $T_A$  et  $T_B$  et représenter  $x(T_B)$  pour  $T_A = 0,2 \text{ K}$ .