

## TRANSITIONS DE PHASES

L'épreuve est organisée en quatre parties très largement indépendantes : dans la première partie, on aborde les transitions de phases de manière essentiellement descriptive ; dans la deuxième partie, on s'intéresse aux propriétés des fonctions d'état au cours d'une transition de phase ; dans la troisième partie, on étudie un exemple de transition du deuxième ordre ; enfin, la dernière partie porte sur la condensation de Bose-Einstein.

### Données numériques :

Perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  SI

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

Constante de Boltzmann :  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

Constante de Planck réduite :  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

Pression de vapeur saturante de l'eau à 100 °C :  $p_{vs} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .

### Notations

Énergie interne :  $U$

Enthalpie :  $H = U + pV$

Entropie :  $S$

Énergie libre :  $F = U - TS$

Enthalpie libre :  $G = H - TS$

Potentiel chimique :  $\mu$

Dans les questions où cela est précisé explicitement, ces notations concernent des grandeurs molaires.

## 1. ASPECT DESCRIPTIF DES CHANGEMENTS D'ÉTAT D'UN CORPS PUR.

### 1.1. Diagrammes d'équilibre

1.1.a. Décrire brèvement deux expériences illustrant la notion de changement d'état d'un corps pur.

1.1.b. — Donner l'allure du diagramme d'état ( $p, T$ ) d'un corps pur pouvant exister sous trois phases, solide, liquide, vapeur, dans le cas général.

— Préciser la signification des courbes et des domaines qu'elles délimitent.

— Définir la notion de **point triple** et citer une application en métrologie.

— Préciser la signification concrète du **point critique**.

1.1.c. — En quoi le diagramme d'état de l'eau est-il particulier ?

— Décrire et interpréter brièvement l'expérience dite du « regel » consistant à placer sur un bloc de glace un fil métallique tendu à ses deux extrémités par deux poids. De quelle(s) caractéristique(s) du fil dépend le phénomène observé ?

1.1.d. Tracer l'allure des isothermes dans un diagramme de Clapeyron où on porte en ordonnée la pression  $p$  et en abscisse le volume massique  $v$ . On se limitera aux domaines correspondant à une phase liquide, une phase gazeuse, ou un mélange liquide-vapeur. Placer la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

### 1.2. Chaleur latente de changement d'état.

Pour une transition de phase 1-2 faisant passer un corps pur d'une phase 1 à une phase 2, on définit la chaleur latente molaire  $L_{1-2}$  comme la chaleur reçue par une mole de ce corps pur lors de cette transition effectuée réversiblement à  $p$  et  $T$  constantes.

1.2.a. La chaleur latente molaire de vaporisation d'un fréon utilisé dans une machine frigorifique vaut  $L_v = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $T = 300 \text{ K}$ . Calculer le taux de compression  $\frac{p_F}{p_1}$  lors d'une compression isotherme à  $T = 300 \text{ K}$  faisant passer une mole de gaz parfait de la pression  $p_1$  à la pression  $p_F$ , pour que la chaleur cédée par le gaz soit égale à  $L_v$ . Commenter.

1.2.b. - Établir les expressions des variations d'entropie molaire  $S_2 - S_1$  et d'enthalpie molaire  $H_2 - H_1$  au cours d'une transition de phase 1-2 en fonction de  $L_{1-2}$  et de la température  $T$  de la transition.

- En déduire que  $G_1 = G_2$  ( $G$  désigne ici l'enthalpie libre molaire) et commenter en liaison avec 1.1.b.

1.2.c. Dans le dispositif ci-dessous maintenu à température  $T$  constante, l'ampoule de volume  $V_L$  contient initialement 1 mole d'eau liquide à  $T = 100^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ . On casse l'ampoule dans l'enceinte initialement vide et, dans l'état final, l'enceinte de volume  $V_v$  contient 1 mole d'eau vapeur à  $T = 100^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ .

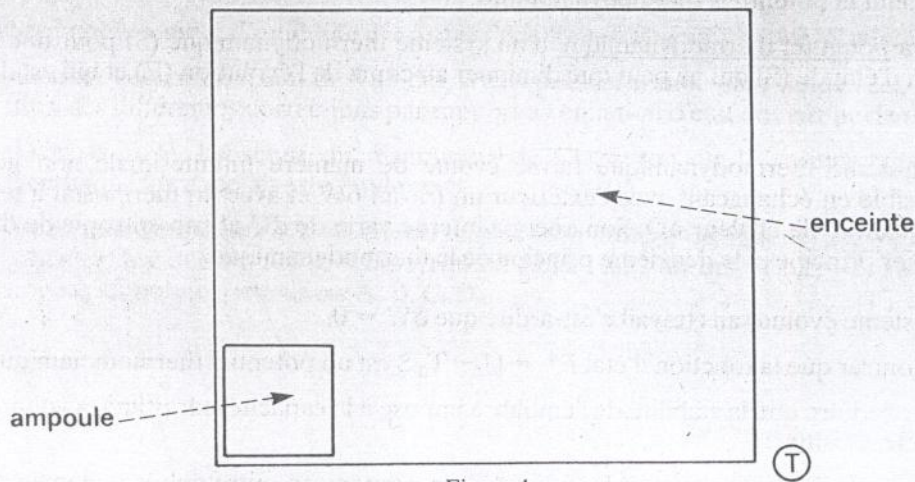


Figure 1

- Calculer la chaleur  $Q$  reçue par l'eau en fonction de  $L_v$ ,  $p$ ,  $V_L$  et  $V_v$  et commenter.
- Calculer la variation d'entropie de l'eau, celle du thermostat, et celle de l'univers au cours de cette évolution en fonction de  $L_v$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $V_L$  et  $V_v$ ; commenter.

1.2.d. - En partant de la relation  $G_1(p, T) = G_2(p, T)$ , établir la formule de Clapeyron reliant la chaleur latente molaire  $L_{1-2}$ , la différence des volumes molaires  $V_2 - V_1$ , la température  $T$  et la pente  $\frac{dp}{dT}$  le long de la courbe d'équilibre 1-2.

- En déduire une interprétation structurale du signe de la pente  $\frac{dp}{dT}$  pour l'équilibre solide-liquide de l'eau.

1.2.e. Des glaçons flottent dans un verre rempli d'eau liquide, l'ensemble étant maintenu à  $t = 0^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ . Une partie des glaçons est émergée; pourquoi? Les glaçons fondent totalement. Comment évolue le niveau de l'eau dans le verre? Justifier la réponse.

### 1.3. Surfusion.

1.3.a. Expliquer en quoi consiste le phénomène de surfusion.

Décrire brièvement une expérience mettant en évidence ce phénomène. Donner des exemples concrets de surfusion, par exemple dans l'atmosphère.

Tournez la page S.V.P.

1.3.b. Un système de volume total  $V$  est constitué d'un liquide pur surfondu et d'un petit cristal du même corps pur, sphérique de rayon  $r$ . Ce système est maintenu à température  $T$  fixée. Son énergie libre est de la forme :

$$F = f_L \cdot \left( V - \frac{4 \pi r^3}{3} \right) + f_C \cdot \frac{4 \pi r^3}{3} + \sigma \cdot 4 \pi r^2$$

où  $f_L$ ,  $f_C$  et  $\sigma$  sont des constantes avec  $\sigma > 0$ .

- Interpréter cette expression ; que représentent  $f_L$  et  $f_C$  ? Quel est le signe de  $f_L - f_C$  ?
- Exprimer l'énergie libre nécessaire à la formation d'un cristal de rayon  $r$  et tracer l'allure de son graphe en fonction de  $r$ .
- En déduire l'existence d'un rayon critique  $r_c$  et d'une barrière d'énergie libre  $F_a$  pour cristalliser tout le liquide surfondu ; exprimer  $r_c$  et  $F_a$  en fonction de  $\sigma$ ,  $f_C$  et  $f_L$ .
- Interpréter l'existence de liquides surfondus.
- Comment expliquer néanmoins la possibilité de cristallisation d'un liquide surfondu ?

## 2. ÉTUDE DES FONCTIONS D'ÉTAT.

### 2.1. Fonctions d'état et potentiels thermodynamiques.

On appellera potentiel thermodynamique d'un système thermodynamique (S) pour une évolution (E) une fonction d'état de (S) qui ne peut que diminuer au cours de l'évolution (E) et qui est donc minimale à l'équilibre.

2.1.a. Un système thermodynamique fermé évolue de manière infinitésimale non nécessairement réversible en échangeant avec l'extérieur un travail  $\delta W$  et avec un thermostat à température  $T_0$  une quantité de chaleur  $\delta Q$ . Son énergie interne varie de  $dU$  et son entropie de  $dS$ . Énoncer le premier principe et le deuxième principe de la thermodynamique.

2.1.b. Le système évolue sans travail c'est-à-dire que  $\delta W = 0$ .

- Montrer que la fonction d'état  $F^* = U - T_0 S$  est un potentiel thermodynamique.
- En déduire que la stabilité de l'équilibre impose à la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  d'être positive.
- À quelle fonction d'état s'identifie  $F^*$  si on suppose en outre que le système est en équilibre thermique ( $T = T_0$ ) avec le thermostat ?

2.1.c. Le système est un fluide en équilibre thermique avec le thermostat ( $T = T_0$ ) et évoluant à pression extérieure  $p_0$  constante.

- Montrer que la fonction d'état  $G^* = U - TS + p_0 V$  est un potentiel thermodynamique.
- En déduire que la stabilité de l'équilibre impose au coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  qu'on définira d'être positif.
- À quelle fonction d'état s'identifie  $G^*$  si le système est en équilibre mécanique ( $p = p_0$ ) ?

2.1.d. Soient  $F$  l'énergie libre molaire,  $G$  l'enthalpie libre molaire et  $V$  le volume molaire du système.

- Quel est le signe de  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  ?
- Déduire de la question précédente le signe de  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$ .
- En déduire l'allure des graphes  $G(p)$  et  $V(p)$  à  $T$  constante.
- Une transition de phase se manifeste par certaines propriétés mathématiques de  $G$  ou de  $F$ . Ehrenfest a proposé une classification des transitions de phase : lors d'une transition de phase de première espèce,  $G$  et  $F$  sont continues mais leurs dérivées premières subissent une discontinuité à la température de transition  $T_1$ . Représenter l'allure correspondante pour les graphes  $G(p)$  et  $V(p)$  à la température  $T_1$ .

2.1.e. Dans la classification d'Ehrenfest, une transition de phase est de deuxième espèce si l'énergie libre  $F$ , l'enthalpie libre  $G$  et leurs dérivées partielles premières sont continues, certaines dérivées secondes étant en revanche discontinues.

Que peut-on dire de la chaleur latente pour une transition de phase de deuxième espèce ?

## 2.2. Systèmes biphasés – Potentiel chimique.

On envisage ici le cas d'un système constitué de deux phases (1) et (2) d'un même corps pur, à la pression  $p$  et la température  $T$ . On note  $\mu_1$  et  $\mu_2$  les potentiels chimiques respectifs des deux phases et  $n_1, n_2$  les nombres de moles respectifs des deux phases.  $G$  désigne dans cette question l'enthalpie libre totale du mélange.

2.2.a. Donner la définition des potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et l'expression de la différentielle  $dG$  de  $G$  qui en découle.

2.2.b. Le système est en équilibre mécanique à la pression  $p$  et thermique à la température  $T$ . On envisage le transfert de  $dn$  moles de corps pur de la phase (1) vers la phase (2).

– Déterminer le sens dans lequel se fait le transfert lorsque les deux phases ne sont pas en équilibre et établir la condition d'équilibre des deux phases.

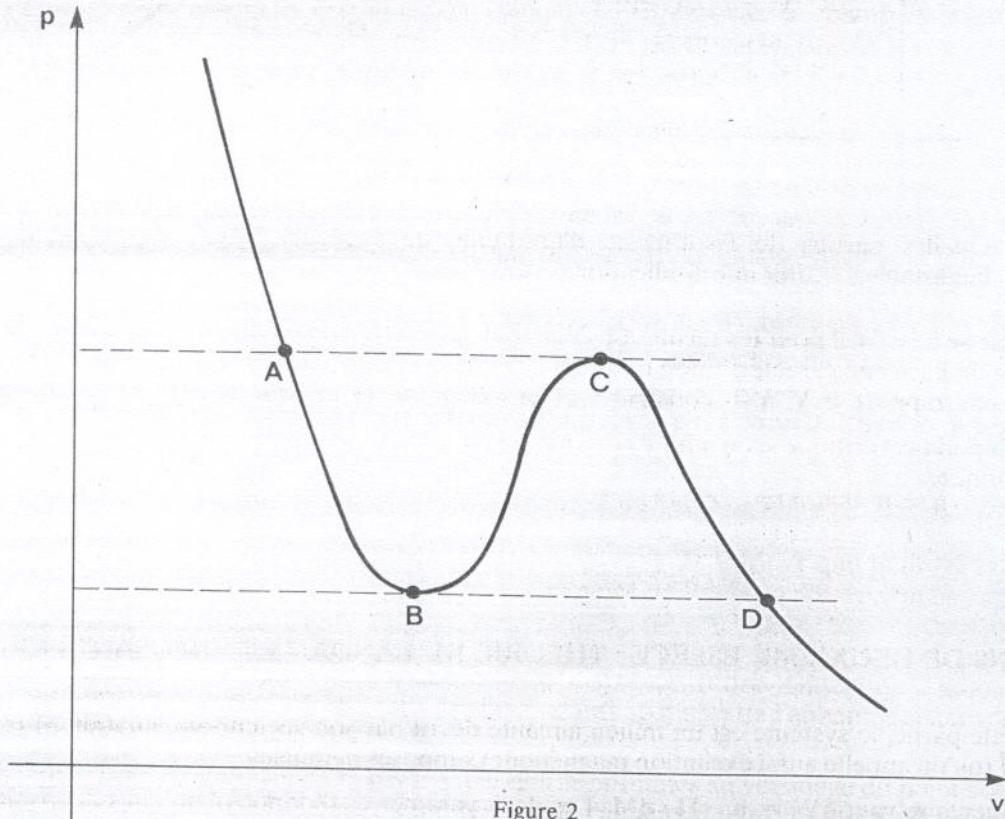
– Comparer cette condition à la relation  $G_1 = G_2$  obtenue en 1.2.b.

## 2.3. Équilibre liquide-vapeur d'un fluide décrit par l'équation d'état de Van der Waals.

2.3.a. Donner l'équation d'état de Van der Waals pour une mole d'un fluide réel. Préciser la signification des différentes corrections par rapport à l'équation d'état des gaz parfaits.

Dans la suite, l'abscisse du diagramme de Clapeyron est le volume molaires  $V$ . On note  $G$  l'enthalpie libre molaires du fluide réel.

2.3.b. Pour une température  $T$  inférieure à une température critique  $T_c$  qu'on ne demande pas de calculer, les isothermes de Clapeyron du fluide de Van der Waals ont l'allure ci-dessous. On repère les points particuliers A, B, C, D.



Tournez la page S.V.P.

- Pour une pression comprise entre  $p_B$  et  $p_C$ , combien existe-t-il de valeurs possibles du volume molaire ? En liaison avec 2.1.c. préciser sur le graphe les valeurs associées à un équilibre stable et leur signification.
- En utilisant les résultats de 2.1.d., construire l'allure du graphe de  $G(p)$  pour l'isotherme ABCD ; on notera E le point où les arcs de ce graphe correspondant aux évolutions AB et CD se coupent ; on tracera l'arc associé à des états instables en pointillé.
- Justifier que l'état le plus stable est l'état le plus condensé si  $p < p_E$  et l'état le moins condensé si  $p > p_E$ . Que se passe-t-il au point E ?
- Montrer que la pression du point E est caractérisée par l'égalité des aires découpées sur la figure ci-dessous. Comment en déduit-on alors l'isotherme effective prenant en compte le palier associé à la transition liquide-vapeur ?

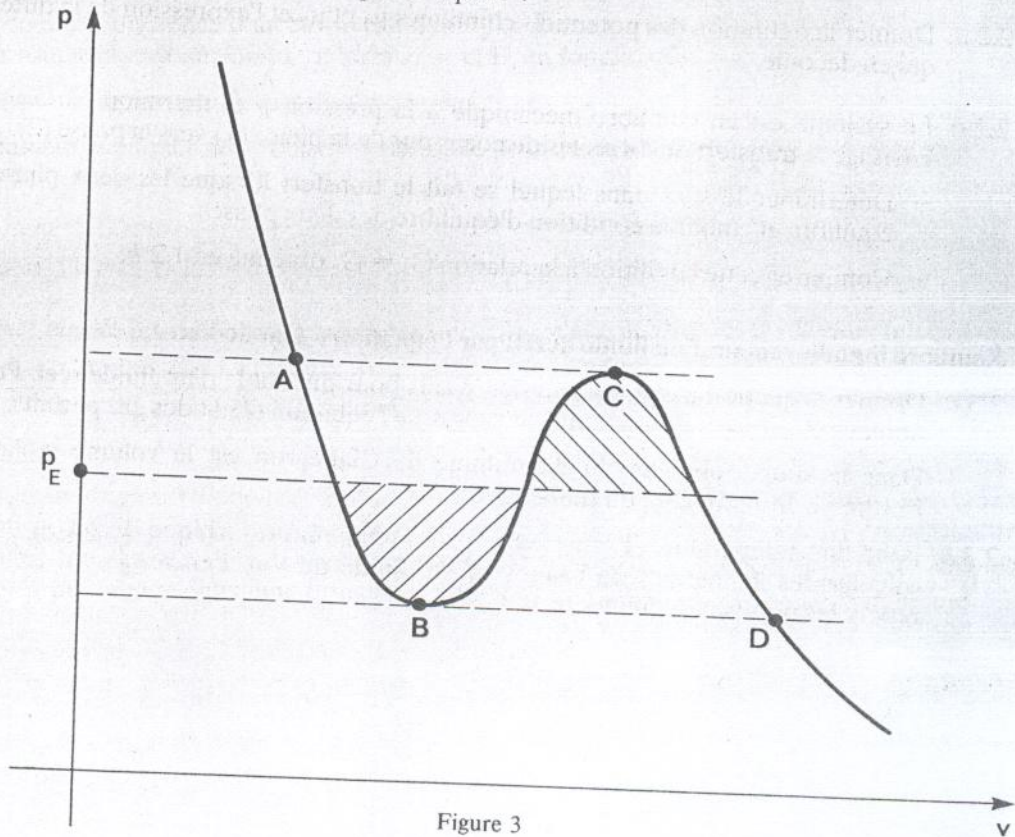


Figure 3

- Quelles parties de l'isotherme d'un fluide de Van der Waals représentent des états métastables ? Citer une application de tels états.
- 2.3.c. Que se passe-t-il pour les racines de l'équation  $p = f(V)$  lorsqu'on approche du point critique ? En déduire une caractérisation du point critique portant sur les dérivées première et seconde de  $p$  par rapport à  $V$  à  $T$  constante, et la valeur de la chaleur latente de vaporisation à la température critique si on admet conformément à l'expérience que  $\frac{dp_{vs}}{dT}$  est finie au point critique.

### 3. TRANSITIONS DE DEUXIÈME ESPÈCE : THÉORIE DE LANDAU ET EXPOSANTS CRITIQUES.

Dans toute cette partie, le système est un milieu aimanté décrit par son vecteur-aimantation  $\vec{M}$  et le champ magnétique  $\vec{H}$  (qu'on appelle aussi excitation magnétique) supposés parallèles.

Le travail élémentaire vaut  $\delta W = \mu_0 \cdot H \cdot dM$ . Les deux paramètres thermodynamiques décrivant l'état du système sont choisis l'un parmi le couple de variables conjuguées  $(T, S)$  et l'autre parmi le couple  $(H, M)$ .

On définit les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- capacité calorifique à aimantation constante  $C_M = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M$  ;
- capacité calorifique à champ constant  $C_H = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$  ;
- susceptibilité isotherme  $\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$  ;

dont on admettra qu'elles sont positives.

On s'intéresse à la transition paramagnétisme-ferromagnétisme comme modèle des transitions de deuxième espèce. L'aimantation  $M$  est nulle si  $T > T_c$ . Au voisinage de  $T_c$ , (c'est-à-dire pour  $|T - T_c| \ll T_c$ ), on se place dans le cadre de la théorie de Landau, c'est-à-dire qu'on développe l'énergie libre  $F$  en puissances de  $M$  jusqu'à l'ordre 4 en supposant l'absence des puissances impaires de  $M$  :

$$F(T, M) = F_0(T) + a \cdot (T - T_c) \cdot \frac{M^2}{2} + b \cdot \frac{M^4}{4}$$

où  $F_0(T)$  est l'énergie libre à aimantation  $M$  nulle et où  $a$  et  $b$  sont deux constantes positives. Dans toute cette question le symbole  $\alpha$  signifie « proportionnel à ».

- 3.1. Décrire et interpréter brièvement l'expérience classique où un clou de fer évolue de manière périodique entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique.
- 3.2. Montrer que  $dF = -SdT + \mu_0 HdM$ . En déduire l'équation d'état c'est-à-dire l'expression du champ magnétique  $H$  en fonction de  $M$ ,  $T$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $T_c$  et  $\mu_0$ .
- 3.3. En exploitant la condition  $\chi_T > 0$ , montrer que pour  $H = 0$ ,  $M(T > T_c) = 0$  et  $M(T < T_c) \propto (T_c - T)^{\beta'}$  ; déterminer l'exposant critique  $\beta'$  de la transition de phase.
- 3.4. Montrer que la capacité calorifique à aimantation constante  $C_M$  est continue à la température critique.
- 3.5. Déduire de l'expression de  $F$  celle de l'entropie  $S(T, M)$ . Lorsque le champ extérieur  $H$  est maintenu constant et nul, on a  $M = M(T)$  et on note  $S(T, M(T))$  l'entropie. Établir les expressions de la capacité calorifique  $C_H$  à champ extérieur  $H$  constant et nul pour  $T > T_c$  et pour  $T < T_c$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $T$  et  $\frac{d^2F_0}{dT^2}$ .

En déduire que  $C_H$  subit une discontinuité finie à  $T_c$ . Plus généralement, pour une transition du deuxième ordre, on définit les exposants critiques  $\delta$  et  $\delta'$  par  $C_H(T < T_c) \propto (T_c - T)^{-\delta'}$  et  $C_H(T > T_c) \propto (T - T_c)^{-\delta}$ . On a donc ici  $\delta = \delta' = 0$ .

- 3.6. On note  $K$  la susceptibilité isotherme  $\chi_T$  prise pour  $H = 0$ . Montrer que  $K(T < T_c) \propto (T_c - T)^{-\gamma}$  et  $K(T > T_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$  et déterminer les exposants critiques  $\gamma$  et  $\gamma'$ .
- 3.7. On admet la relation  $C_H - C_M = -\mu_0 \cdot T \cdot \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$ . De quelle relation de thermodynamique des fluides est-ce l'analogie ? En déduire l'expression de  $C_H - C_M$  en fonction de  $\mu_0$ ,  $\chi_T$ ,  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  et  $T$ .

En déduire l'inégalité de Rushbrooke :  $\delta' + 2\beta' + \gamma' \geq 2$ . Vérifier que pour les exposants obtenus dans le cas particulier de la théorie de Landau, l'inégalité de Rushbrooke devient une égalité.

- 3.8. Les exposants critiques obtenus dans le cadre de la théorie de Landau ne sont pas en accord avec l'expérience pour la plupart des transitions du deuxième ordre. Ginzburg a montré que la cause principale de l'échec est la divergence des fluctuations spatiales de l'aimantation au voisinage du point critique.

Citer une manifestation concrète des fluctuations importantes au voisinage du point critique d'une transition liquide-vapeur où l'analogie approximatif de l'aimantation est l'écart des masses volumiques des phases liquide et vapeur.

#### 4. CONDENSATION DE BOSE.

4.1. Décrire brièvement quelques expériences spectaculaires illustrant les propriétés superfluides de l'hélium 4.

Dans la suite de cette partie, on étudie la condensation de Bose-Einstein que F. London a proposé comme interprétation de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4.

L'hélium 4 est considéré comme un fluide quantique contenu dans un volume  $V$  et constitué de particules de spin nul et sans interactions entre elles. On note  $p$  la quantité de mouvement d'une particule,  $m$  sa masse et  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$  son énergie. Les niveaux d'énergie accessibles sont quantifiés et notés  $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots$ , et le niveau fondamental a une énergie  $\epsilon_0$  nulle.

On définit la fonction :

$$N(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique du système et  $T$  sa température. On rappelle qu'alors le nombre moyen  $N_i$  de particules occupant le niveau d'énergie  $\epsilon_i$  est égal à  $N(\epsilon_i)$ .

4.2. Montrer que nécessairement  $\mu$  est négatif et donner l'allure du graphe de  $N(\epsilon)$  pour  $\mu$  donné.

4.3. Justifier brièvement la possibilité de définir une densité d'états  $D(\epsilon)$  et son expression :

$$D(\epsilon) = \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{4\pi^2}$$

Écrire alors en utilisant les fonctions  $D(\epsilon)$  et  $N(\epsilon)$  l'intégrale permettant de calculer  $N$  connaissant  $\mu$ .

4.4. On admet que  $\mu$  est une fonction décroissante de la température. On donne l'intégrale :

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{u} du}{\exp(u) - 1} = 2,315$$

- En déduire que pour une densité  $\frac{N}{V}$  donnée, l'expression de  $N$  n'est valable que pour  $T > T_c$  où  $T_c$  est une température critique en dessous de laquelle le potentiel chimique devient nul.
- Donner l'expression de  $T_c$  en fonction de  $N, V, k_B, h$  et  $I$ .

4.5. En réalité l'intégrale définissant  $N$  ne prend pas en compte les  $N_0$  particules dans l'état fondamental  $\epsilon_0$ .

Montrer que  $N_0 = N \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$ .

Que se passe-t-il alors lorsqu'on baisse la température progressivement ?

4.6. F. London a proposé le modèle suivant : pour  $T < T_c$ , l'hélium liquide est constitué d'une « composante » superfluide correspondant aux  $N_0$  atomes situés dans l'état fondamental et d'une « composante » normale correspondant aux  $N - N_0$  autres atomes (il ne s'agit pas de deux phases distinctes).

- La composante superfluide ne transporte pas d'entropie ; quel est le lien avec le modèle de la condensation de Bose ?
- Calculer dans le cadre du modèle précédent la température critique de la condensation de Bose pour l'hélium  $\text{He}^4$  liquide de masse molaire  $M = 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de masse volumique  $\rho = 146 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .
- Cette température critique ne correspond pas exactement à la température ( $T_1 = 2,17 \text{ K}$ ) de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium  $\text{He}^4$  et les exposants critiques obtenus pour une condensation de Bose ne sont pas non plus conformes à l'expérience. Que peut-on invoquer pour interpréter ces désaccords ?