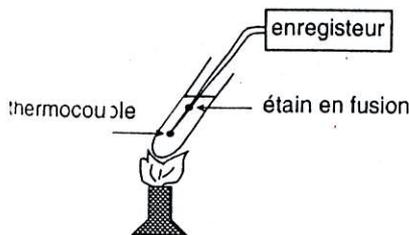


SOLUTIONS

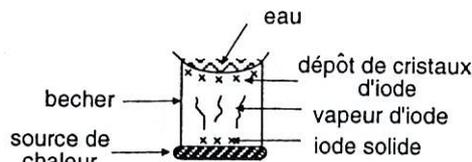
I. Aspects descriptifs des changements d'état d'un corps pur

1.1. Diagrammes d'équilibre

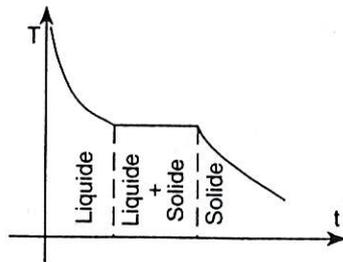
1.a. Mise en évidence expérimentale



Observation d'un palier de température lors de la solidification de l'étain.

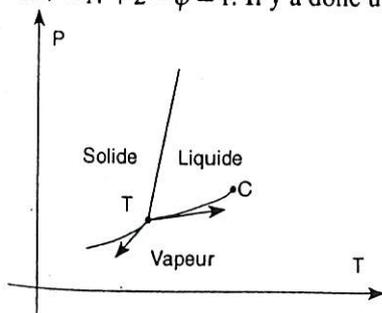


Sublimation de l'iode



1.b. Allure du diagramme (p,T)

Dans le cas général d'un corps pur en équilibre sous deux phases, la variance donnée par la règle de Gibbs vaut $\nu = N + 2 - \phi = 1$. Il y a donc une seule variable d'état intensive indépendante.



Dans le diagramme (p,T) ceci se traduit par trois arcs de courbe suivant l'équilibre considéré. On obtient l'allure générale ci-contre :

Chaque point représente un état d'équilibre où l'on observe la coexistence de deux phases parmi les trois possibles. Dans un des domaines délimités par ces courbes, une seule phase peut exister de manière stable. Les trois arcs se coupent en un point appelé point triple.

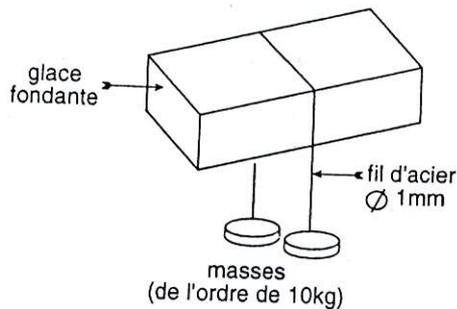
Dans ce cas la variance du système tombe à zéro. Cet état présente la coexistence des trois phases à l'équilibre thermodynamique et correspond à une température précise reproductible. Cette circonstance permet la définition des points fixes de l'échelle internationale pratique de température. En particulier on a les valeurs suivantes:

- dihydrogène : 13,81 K
- dioxygène : 54,36 K
- eau : 273,16 K

Ces valeurs précises ne peuvent être obtenues qu'à des degrés élevés de pureté de l'échantillon. La courbe d'équilibre liquide-vapeur s'arrête en un point C ou point critique. Pour $T > T_c$, une compression isotherme de la vapeur ne s'accompagne pas d'une discontinuité dans les propriétés physiques. Continuité de l'état fluide.

I.1.c. Cas particulier de l'eau.

D'une manière générale, on a $\frac{dp}{dT} > 0$ à l'exception notable de l'eau pour qui $\frac{dp}{dT} \approx -130 \text{ bar}$. Une augmentation de pression induit une baisse de la température de fusion qui peut être mise en évidence dans l'expérience du regel.

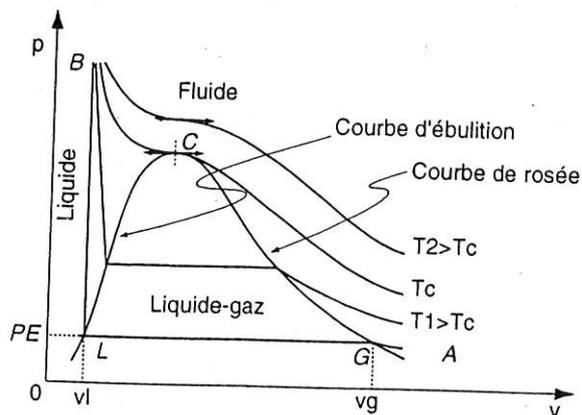


Un fil tendu repose sur un bloc de glace. Ce fil traverse le barreau de glace mais après son passage la glace se reconstitue.

La pression sous le fil augmente notablement: ce fait fait fondre la glace située sous le fil à condition que la température de fusion reste modeste. L'énergie nécessaire à la fusion provient de l'eau qui se solidifie au dessus du fil. Ceci n'est possible que si le fil est un bon conducteur thermique.

Il faut donc choisir un fil le plus fin possible en relation avec la tension maximale et le meilleur conducteur thermique possible. Pour un bloc de quelques centimètres d'épaisseur, la traversée prend environ une demi-heure dans les conditions décrites.

I.1.d. Allure des isothermes en coordonnées de Clapeyron



Chaleur latente de transition de phase

1.2.a. Énergie thermique engagée dans une compression isotherme

Dans une compression, un gaz reçoit un travail δW . Si ce gaz est parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température (1^{ère} loi de Joule). En conséquence, dans une compression isotherme le gaz cède l'énergie thermique au thermostat.

$$\Delta U = W + Q = 0$$

$$W = -\int_i^f p_{\text{ext}} dV = -\int_i^f p dV = +RT \int_i^f \frac{dp}{p} = +RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \left. \vphantom{\int_i^f} \right\} Q = -RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) < 0$$

Pour faire de comparaison, calculons le taux de compression $\left(\frac{p_f}{p_i} \right)$ tel que $|Q| = L_{\text{vaporisation}}$.

Il vient $L_v = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$ d'où $\frac{p_f}{p_i} = \exp \left[\frac{L_v}{RT} \right]$. La valeur numérique pour le Fréon, soit $\frac{p_f}{p_i} = 911$ est

normale, ce qui souligne l'importance de l'énergie engagée dans des transitions de phase devant celle correspondant à l'évolution d'un corps pur monophasé.

1.2.b. Variation des grandeurs thermodynamiques

Une chaleur latente de transition de phase non nulle traduit la discontinuité de l'entropie molaire lors d'une transition de première espèce. En effet, considérons n_1 moles de la phase 1 et n_2 de la phase 2. Une évolution de dn_2 moles qui passe de la phase 1 dans la phase 2. Le système global étant fermé, on a $dn_1 + dn_2 = 0$.

La chaleur associée à ce processus vaut $\delta Q = L_{1 \rightarrow 2} dn_2$. Cette évolution réversible comporte donc une

variation d'entropie $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (car $\delta S_{\text{création}} = 0$) ou $dS = \frac{L_{1 \rightarrow 2} dn_2}{T}$.

Pour la grandeur molaire, il en résulte $s_2 - s_1 = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}$. Mais il y a aussi variation d'enthalpie molaire h_1

et h_2 . La fonction enthalpie H est extensive, ce qui permet d'écrire $H = n_1 h_1 + n_2 h_2$. Dans une variation

élémentaire dn_1 , on a $dH = dn_1 h_1 + dn_2 h_2 = dn_2 (h_2 - h_1)$ d'où $h_2 - h_1 = \int dH = \int \delta Q_p = L_{1 \rightarrow 2}(T)$.

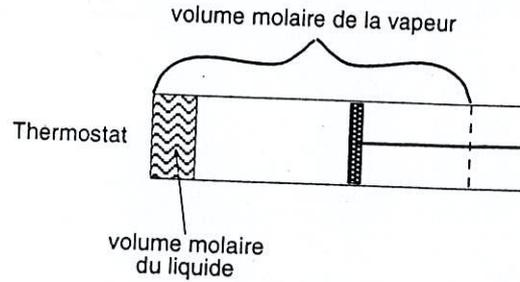
Par contre l'enthalpie libre molaire est continue lors de la transition de phase:

$$g_1(T, P) = h_1 - T s_1 \text{ et } g_2(T, P) = h_2 - T s_2 \text{ donc } g_2 - g_1 = (h_2 - h_1) - T(s_2 - s_1) = 0.$$

Dans un espace à trois dimension (T, P, G) la contrainte $g_2(T, P) = g_1(T, P)$ traduit l'intersection de deux surfaces d'équation $g_1(T, P)$ et $g_2(T, P)$. Par projection sur le plan de base, on trouve la courbe d'équilibre $P = f(T)$.

1.2.c. Vaporisation dans le vide

La transition liquide \rightarrow vapeur implique une forte variation de volume. Le travail des forces de compression lors d'une vaporisation dans l'air est donc loin d'être négligeable devant la chaleur latente. On peut donc s'attendre à une différence sensible avec la chaleur latente de vaporisation dans le vide.



Prenons comme système, l'espace intérieur de l'enceinte. Cette dernière étant indéformable, le travail des forces de pression est donc nul lors de la vaporisation dans le vide. On a donc $\Delta U = Q$ dans ce processus.

Afin d'évaluer ΔU , considérons la transformation fictive décrite ci-dessus entre les mêmes états limites. Le volume intérieur de l'ensemble cylindre / piston va varier entre le volume molaire du liquide et celui du gaz à la température et à la pression considérées de manière réversible et isotherme. L'équilibre liquide / vapeur à T fixée entraîne la constance de la pression ($P = 1 \text{ bar}$). La vaporisation d'une mole d'eau à cette pression entraîne un échange de chaleur $Q = L_{vap}$. Le travail des forces de

pression s'écrit

$$W = - \int_{V_l}^{V_v} P_{ext} dV = -P(V_v - V_l).$$

Pour la transformation d'une mole, on a $\Delta U = L_{vap} - P(V_v - V_l) = Q$.

C'est donc bien le travail des forces de pression qui intervient dans la différence entre L_{vap} et Q .

La transformation fictive envisagée plus haut est réversible, la variation d'entropie de l'eau en résulte :

$$dS = \frac{\delta Q'}{T} \Rightarrow \Delta S_{eau} = \frac{L_v}{T}. \text{ Pour le thermostat, on a } \Delta S_{thermostat} = \frac{-Q}{T}, \text{ car la source fournit la chaleur } -Q \text{ à l'eau qui se vaporise.}$$

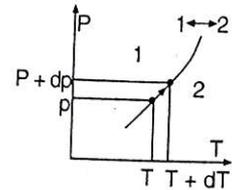
L'ensemble {eau ⊕ thermostat} est isolé :

on trouve $\Delta S_{total} = \Delta S_{eau} + \Delta S_{thermostat}$ soit $\Delta S = \frac{P[V_v - V_l]}{T}$. On trouve que $\Delta S_{total} > 0$ ce qui traduit une création d'entropie dans la mesure où le système global (enceinte + thermostat) est isolé.

1.2.d. Relation de Clapeyron

Dans le cas d'une transition de phase de première espèce, il y a discontinuité du volume molaire et de l'entropie molaire. Mais en tout point de la courbe d'équilibre l'égalité $g_1(p, T) = g_2(p, T)$ entre enthalpies libres molaires des deux phases est toujours vérifiée.

La discontinuité de l'entropie molaire s'accompagne donc de celle de l'enthalpie molaire: il en résulte un chaleur latente non nulle. Considérons deux points de la courbe d'équilibre



$$P = f(T) \text{ de coordonnées } \left. \begin{array}{l} P \\ T \end{array} \right\} \text{ et } \left. \begin{array}{l} P + dP \\ T + dT \end{array} \right\} \Rightarrow dg_1 = dg_2 \Rightarrow v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT.$$

Il en résulte que $s_2 - s_1 = \frac{dP}{dT}(v_2 - v_1)$ d'où $L_{1 \rightarrow 2} = T \frac{(s_2 - s_1)}{T} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$. Dans cette relation dite de Clapeyron $L_{1 \rightarrow 2}$ v_1 et v_2 sont relatives des grandeurs molaires ou massiques. En ce qui concerne la

On solide /liquide, dans le cas général on a $v_{liq} > v_{sol}$. Comme par définition la chaleur latente est positive, il en résulte que $\frac{dP}{dT} > 0$. L'eau est l'exception la plus notable à cette situation car $\frac{dP}{dT}$ vaut $-0,1 \text{ bar K}^{-1}$ ce qui implique que $v_{liq} < v_{sol}$.

Ceci est une conséquence de la structure cristalline lacunaire de la glace. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par les liaisons hydrogène. Lors de la fusion, l'agitation thermique au sein du cristal provoque la destruction d'une partie de ces liaisons et l'écroulement du réseau cristallin. Mais toutes les liaisons ne sont pas rompues, il subsiste même à température plus élevée une structure quelque peu ordonnée sous formes d'agrégats de molécules d'eau conservant la structure hexagonale ordonnée de la glace.

On peut donc dire que l'eau liquide présente une absence totale d'ordre à grande distance mais conserve un ordre local de position qui s'atténue lorsque la température s'élève.

C'est d'ailleurs cette destruction progressive des agrégats moléculaires qui est responsable de la diminution (relative) de la masse volumique de l'eau entre 0 et 4°C.

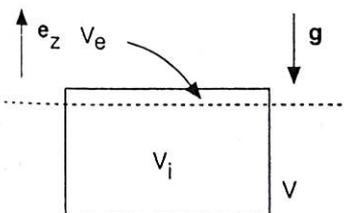
2.e. Fusion et poussée d'Archimède

Le volume molaire du liquide est inférieur à celui du solide $\rho_L > \rho_S$. Un glaçon flotte sur l'eau sous l'action de trois forces, le poids et les poussées d'Archimède de l'eau sur la partie immergée et de l'air sur la partie émergée.

L'équilibre mécanique s'écrit :

$$-mge_z + (\rho_{eau}V_i + \rho_{air}V_e)e_z = 0 \Rightarrow \rho_{glace}(V_i + V_e) = \rho_{eau}V_i + \rho_{air}V_e$$

$$\text{or } V_i + V_e = V_0 \text{ d'où } V_i = \frac{\rho_{glace} - \rho_{air}}{\rho_{eau} - \rho_{air}} \times V_0 \text{ et } V_e = \frac{\rho_{eau} - \rho_{glace}}{\rho_{eau} - \rho_{air}} \times V_0.$$



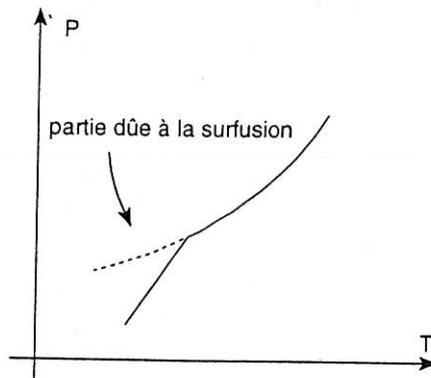
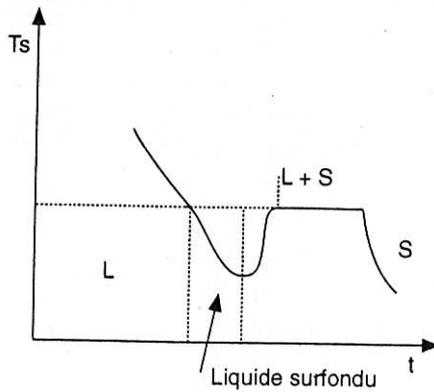
Lors de la fusion totale du glaçon, on obtient un volume d'eau liquide égale à $\frac{m}{\rho_{eau}}$ soit $\frac{\rho_{glace}V_0}{\rho_{eau}}$.

Le volume est quasiment égal au volume immergé. Avec l'approximation $\rho_{air} \ll \rho_{glace}$ et $\rho_{air} \ll \rho_{eau}$, le verre ne débordera pas.

3. Surfusion

3.a. Phénomène de surfusion

Le retard à la solidification d'un corps pur permet d'observer ce corps à l'état liquide à une température inférieure à la température de solidification. L'état métastable peut cesser brutalement et le liquide se solidifie en partie (voire en totalité en cas de surfusion importante). Dans l'expérience de refroidissement de l'étain (décrite en 1a), ce phénomène peut être aisément mis en évidence. Dans ce cas, on observe l'allure suivante pour T(t).

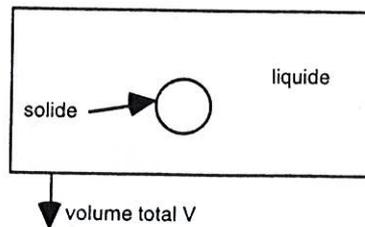


La même situation est obtenue pour de l'eau distillée. Dans la nature des gouttes d'eau peuvent subsister en surfusion jusqu'à -41°C . Il peut en résulter des pluies surfondues qui donnent du verglas de manière quasi instantanée. Cette même cause est à l'origine de la croissance de cristaux de glace dans les nuages. Les gouttes surfondues vont s'évaporer et la vapeur va se recondenser sur les cristaux. Ce mécanisme découvert par Bergeron peut se comprendre à partir des courbes d'équilibre.

En effet la pression d'équilibre de la vapeur par rapport à la glace est toujours inférieure à celle qui existe entre la vapeur et l'eau surfondue. En conséquence, il va y avoir croissance de cristaux de glace dans les nuages à -10 ou -15°C pour lesquels il y a coexistence de cristaux et de gouttes surfondues. On peut provoquer la précipitation en injectant dans un nuage froid ($t < -4^{\circ}\text{C}$) des noyaux de congélation artificiels qui vont croître par effet Bergeron. On peut utiliser l'iode d'argent sous forme de fumées à cet effet.

I.3.b. Approche théorique de la surfusion

L'approche théorique de la nucléation ou croissance des germes a d'abord été développée pour l'équilibre liquide / vapeur puis transposée à l'équilibre solide / liquide. Dans tous les cas, l'apparition d'une nouvelle phase au sein d'un fluide nécessite le franchissement d'une barrière énergétique qui dépend de la tension à l'interface des deux phases.



L'évolution du germe est quasiment isochore (car $\rho_s \approx \rho_L$), on peut donc décrire celle-ci par le biais de l'énergie libre en négligeant le travail des forces de pression. Si on se place dans une hypothèse de croissance isotrope, le germe cristallin restera sphérique. L'extension de la surface interfaciale liquide / solide nécessite l'introduction d'un terme de surface dans l'expression de l'énergie libre totale.

Cette interface n'est homogène qu'en première approximation, on peut donc obtenir un terme moyen égal à $\sigma 4\pi r^2$. Le volume de solide étant égal à $\frac{4}{3}\pi r^3$, la contribution de la phase solide à l'énergie libre vaudra $f_{cristal} \times \frac{4}{3}\pi r^3$ où $f_{cristal} = f_C$ représente l'énergie libre volumique du solide cristallin. Pour le liquide, on obtient respectivement un volume de $V - \frac{4}{3}\pi r^3$ et une énergie libre égale $(V - \frac{4}{3}\pi r^3)f_L = f_L V_L$. On a donc $F(r, T, V) = (V - \frac{4}{3}\pi r^3)f_L + \frac{4}{3}\pi r^3 f_C + \sigma 4\pi r^2$.

La phase cristalline est plus stable que la phase liquide dans les conditions de surfusion, on a $f_C < f_L$. L'énergie libre de formation d'un cristal de rayon r vaut:

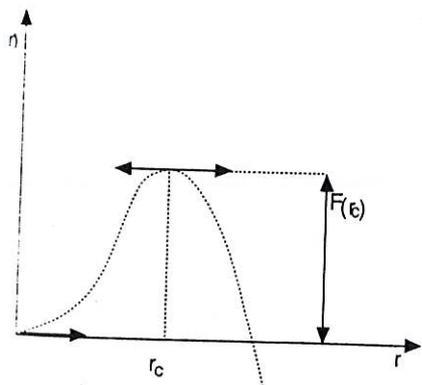
$$F(r) = F(T, V, r) - F(T, V, 0) = \frac{4}{3} \pi r^2 [3\sigma + (f_C - f_L)r].$$

La fonction est extrémale pour un rayon critique r_C tel que

$$\frac{dF(r)}{dr} = 2r[3\sigma + (f_C - f_L)r] + r^2(f_C - f_L) = 0 \Rightarrow \begin{cases} r_C = \frac{2\sigma}{(f_L - f_C)} \\ r_C = 0 \end{cases}$$

La condition $r_C = 0$ correspond à un équilibre stable. La barrière d'énergie libre $F(r_C)$ vaut

$$F(r_C) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(f_L - f_C)^2}$$



Cette hauteur dépend fortement de la constante de tension interfaciale σ .

Le rayon r_C correspond à un équilibre instable.

Un germe de rayon $r < r_C$ ne sera pas viable : il aura tendance à disparaître.

Par contre si $r > r_C$ au départ, le germe va croître jusqu'à solidification totale du liquide. Pour rester dans l'état métastable ($r = 0$) un liquide ne doit pas comporter des germes de rayon surcritique.

On peut remarquer qu'une nucléation en présence d'impuretés correspond à une surface de tension différente du cas sphérique: la barrière énergétique est notablement plus basse dans ce cas.

Dans tous les cas, un choc peut fournir l'énergie nécessaire au franchissement de la barrière et provoquer la cessation de la surfusion. cette évolution est gouvernée par des considérations cinétiques (effets thermiques, viscosité du liquide...).

Dans le cas du phosphore, l'évolution est très rapide et peut atteindre des vitesses de l'ordre de

Par contre le verre présente une très forte surfusion associée à une viscosité énorme. Dans ce cas on est en un état amorphe: il n'y a plus ni formation de germes ni propagation de la cristallisation des germes existants.

II. Etude des fonctions d'état

Fonctions d'état et potentiels thermodynamiques

Conséquences de deux principes de la thermodynamiques

Pour une transformation monotherme mettant en jeu un système (S) et un thermostat (T), on peut appliquer les deux principes au système (S). Le premier d'entre eux traduit la conservation de l'énergie. Pour un système au repos pour lequel l'énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle constante, on

peut écrire $dU = \delta W + \delta Q$ pour une transformation élémentaire. Il existe une seconde fonction non conservative quant à elle dont la différentielle s'écrit $dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}}$.

Pour une transformation finie, on obtient $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$ avec $S_{\text{échange}} = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q}{T}$ où T est la température sur la surface fermée qui délimite le système. Lorsque ce dernier est en contact avec un thermostat, on peut supposer que T est uniforme sur cette surface et est donc égale à la température de la source. Par ailleurs $S_{\text{création}} = \int \delta S_{\text{création}} \geq 0$, l'égalité est obtenue pour les transformations réversibles. En présence de causes d'irréversibilité telles que inhomogénéité de variable intensive (gradient de température, de concentration...) ou frottements, il y a production d'entropie $S_{\text{création}}$.

II.1.b. Evolution de (S) sans travail

II.1.b.1. Recherche d'un potentiel thermodynamique

Le système ne peut échanger de l'énergie qu'avec la source thermostatée à T_0

$$\left. \begin{aligned} \delta W = 0 &\Rightarrow dU = \delta Q \\ \delta S_c \geq 0 &\Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T_0} \end{aligned} \right\} \Rightarrow 0 \geq \frac{1}{T_0} [dU - T_0 dS] \Rightarrow dF^* = d(U - T_0 S) \leq 0.$$

A l'équilibre la fonction $U - T_0 S$ doit donc être minimale. Dans un processus sans échange de travail la fonction F^* ne peut que diminuer ou rester constante. Mais on peut remarquer que dans une évolution irréversible la condition $T(S) = T_0$ n'est pas forcément vérifiée durant la transformation.

II.1.b.2. Stabilité de l'équilibre

A priori F^* est une fonction de T et V . On peut donc écrire deux conditions nécessaires mais insuffisantes de stabilité $\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V = 0$ et $\left(\frac{\partial F^*}{\partial V}\right)_T = 0$ où T est la température du système. Or on a

$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ et $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$. Ces relations permettent de réécrire les dérivées rapport à T .

Pour la dérivée première, il vient $\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left[1 - \frac{T_0}{T}\right]$

utilisant la relation générale $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$. $\dots T_0 = T$

La condition d'équilibre thermodynamique implique donc au moins à l'état initial et à l'état final l'égalité des températures du système et du thermostat.

La dérivée seconde $\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V$ doit être positive. Elle vaut $\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_V \left[1 - \frac{T_0}{T}\right] + \frac{T_0}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Le premier terme du second membre est nul en vertu de la condition $T = T_0$. Il en résulte $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0$

d'où $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0$. Si on impose l'équilibre thermique durant la transformation, la fonction F^* n'est autre que l'énergie libre du système (S). Dans une transformation isotherme de (S) les

et finaux sont forcément des états d'équilibre (on a donc $T = T_0$) ce qui implique que ΔF^*

1.c. *Prise en compte des forces de pression* $T = T_0 \quad p = p_0$

quelque soit l'évolution de (S), le travail élémentaire des forces de pression s'écrit

$$\delta W = -P_{\text{extérieur}} dV = -P_0 dV.$$

en considérant que cette forme de travail, les deux principes s'écrivent

$$\left. \begin{aligned} \delta W + \delta Q &= -p_0 dV + \delta Q = dU \\ \delta S &= \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{création}} \text{ avec } \delta S_C \geq 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow 0 \geq \frac{1}{T_0} [dU + p_0 dV - T_0 dS] \Rightarrow d[U + p_0 V - T_0 S] \leq 0 \Rightarrow dG^* \leq 0$$

un système en évolution monotherme sous pression extérieure constante, la fonction G^* joue le rôle d'un potentiel thermodynamique. Pour un équilibre stable (ou métastable), on doit avoir

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right)_T \geq 0 \text{ d'où } \left(\frac{\partial G^*}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + p_0.$$

Or par la relation $dU = -pdV + TdS$ (identité thermodynamique pour S) implique que

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T : \text{ par conséquent } \left(\frac{\partial G^*}{\partial V} \right)_T = p_0 - p. \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -p \text{ et } T = T_0$$

$$\text{donc } \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \geq 0 \text{ donc } \chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0.$$

un équilibre thermodynamique est donc caractérisé par l'égalité des pressions et des températures. Si ces conditions d'équilibre mécanique et thermique sont valables pour toute la transformation, G^* se confond avec l'enthalpie libre du système.

1.1.d. *Transitions de première espèce selon Ehrenfest*

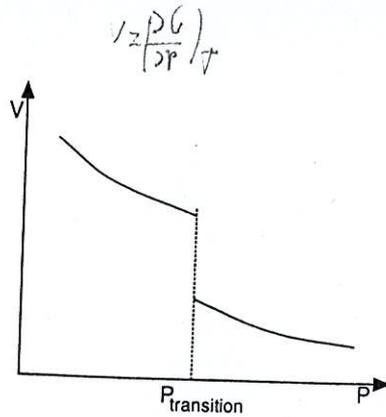
La condition de stabilité (métastabilité) implique $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T < 0$ d'après l'inégalité sur χ_T . La dérivée

de $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$ doit nécessairement être négative. En effet pour un système fermé, l'expression de la

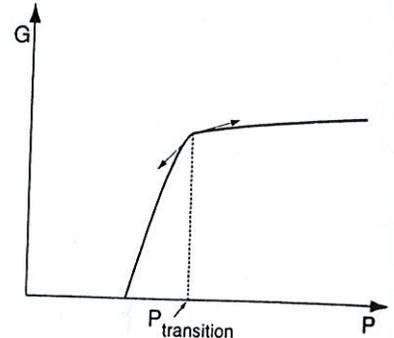
différentielle $dG = Vdp - SdT$ montre que $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$. En dérivant V par rapport à p à T fixé, il vient

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0. \text{ En conséquence la fonction } G_T(p) \text{ est nécessairement croissante car}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V > 0 \text{ et de concavité négative puisque } \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T < 0.$$



Discontinuité de $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$



Continuité de $G(P)$ avec présence d'un angleux.

La discontinuité de l'entropie entraîne celle de $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ ainsi que de $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

Dans ce cas on observe une chaleur latente de transition de phase. Par contre $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p$ ne présente pas de discontinuité au point de transition. le critère d'Ehrensfest pour les transitions de première espèce ne concerne donc pas toutes les dérivées premières des potentiels thermodynamiques F et G .

II.1.e. Transition de phase de deuxième espèce

La continuité des dérivées premières de F et G implique que le volume molaire relié à $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ l'entropie molaire $\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ sont continus à la transition. La chaleur latente est donc nulle (car $L_{1 \rightarrow 2} = \frac{s_2 - s_1}{T}$) (ceci était déjà évident d'après la relation de Clapeyron cf. 1.2d en tenant compte de la condition $v_2 = v_1$): on peut prendre cette condition comme critère de seconde espèce suivant Ehrenfest. Ceci est en particulier vrai au point critique. La continuité de l'état fluide en ce point donne $v_l = v_{vap}$ d'où $L_v = 0$ pour $T = T_c$.

II.2. Systèmes biphasés. Notion de potentiel chimique

II.2.a. Définition des potentiels chimiques

Les potentiels chimiques présentent un intérêt pour des systèmes ouverts. Dans le cas d'un équilibre biphasé, le système global est fermé mais chaque phase constitue un système ouvert.

Par définition, on a $\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2}$ et $\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1}$. Il est clair que μ_r est une grandeur intensive. D'une manière générale la différentielle de l'enthalpie libre $G(T, P, n_1, n_2)$ s'écrit $dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$. Dans le cas particulier d'une évolution isotherme et isobare, on a $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$.

b. Préviation du sens de transfert de particules

Dans une situation hors équilibre, le potentiel chimique n'est pas uniforme dans le système global, il est dans chaque phase d'où $\mu_1 \neq \mu_2$. Il en résulte une variation de G . En effet, le système

$(I) \oplus (II)$ étant fermé, on peut écrire

$$\left. \begin{aligned} n_1 &\rightarrow n_1 + dn_1 = n_1 - dn \quad (dn_1 = -dn \text{ algébrique}) \\ n_2 &\rightarrow n_2 + dn_2 = n_2 + dn \quad (dn_2 = +dn) \end{aligned} \right\} dG = (\mu_2 - \mu_1)dn.$$

tant que potentiel thermodynamique, la fonction G ne peut que décroître dans une telle transformation. Si on suppose que $dn > 0$, $dG < 0$ implique $\mu_2 < \mu_1$. L'évolution du système se traduit par un flux de particules de la phase à potentiel chimique élevé vers la phase à potentiel chimique plus bas. A l'équilibre $\mu_2 = \mu_1$ ce qui est à rapprocher de $G_1 = G_2$. On retrouve donc une grandeur qui s'identifie à l'enthalpie libre molaire G_f .

3. Equilibre liquide. Vapeur pour un fluide de Van Der Waals

3.a. Equation de Van Der Waals

L'équation d'état de Van Der Waals se propose de prendre en compte des insuffisances du modèle du gaz parfait. Les forces interatomiques (ou intermoléculaires) sont attractives à grande distance, le terme répulsif du noyau dur ne se fait sentir qu'à des très courtes distances. La pression cinétique du gaz parfait doit donc être diminuée d'un terme traduisant ces forces attractives qui dépend à priori de la distance moyenne interparticulaire (cette distance est proportionnelle au $(\text{volume})^{1/3}$). Cette pression attractive diminue rapidement avec la distance et du type $\frac{a}{v^2}$. On a donc $P_{\text{gaz parfait}} = P_{\text{réelle}} + \frac{a}{v^2}$.

De plus, les particules ont une extension non nulle. Le volume disponible doit donc tenir compte de ce terme dit de covolume noté b . On doit donc avoir $V_{\text{gaz parfait}} = V_{\text{réel}} - b$. Pour une mole de gaz

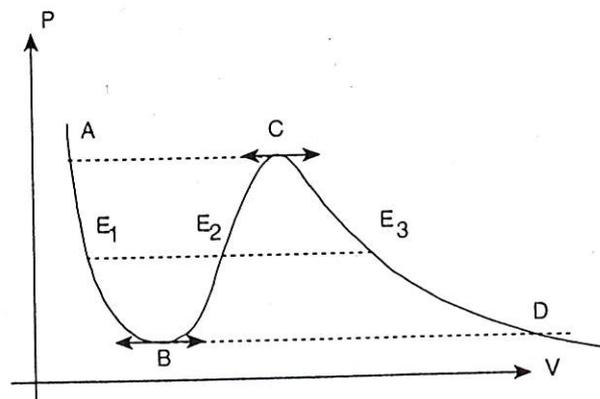
l'équation de Van Der Waals s'écrit $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$. Pour m moles, on obtient :

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - nb) = nRT.$$

3.b. Etude des isothermes en dessous de la température critique

3.b.1. Etats instables

Si $T > T_c$, il n'y a pas d'extremum sur l'isotherme, tandis que pour $T < T_c$, il y en a deux. Dans ce cas, pour une valeur de pression comprise entre la valeur du minimum et celle du maximum de l'isotherme, l'équation de Van Der Waals prédit l'existence de trois volumes molaires possibles. Cette conclusion dénuée de sens physique ne fait que traduire l'instabilité de certaines parties de l'isotherme.



Le signe de χ_T et donc de $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$ permet d'exclure la partie BC.

En effet $\chi_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$. Pour la portion BC, P est une fonction croissante.

Cette partie de l'isotherme est donc à rejeter. La construction de la courbe $G(P)$ repose sur les

relations $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T < 0$

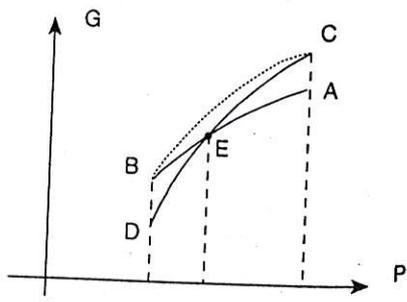
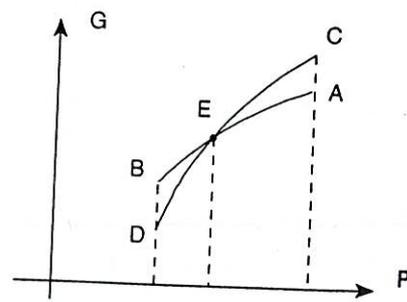
II.3.b.2. Etude graphique de $G(P)$ sur une courbe isotherme

Pour le tronçon AB le volume est inférieur à celui de la partie CD en deux points quelconques de AB et CD. Il en résulte que $G_{CD}(P)$ croît plus rapidement que $G_{AB}(P)$, chaque fonction étant croissante et de concavité dirigée vers le bas.

Pour la portion BC (en pointillés), $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, la concavité de $G(P)$ doit donc être dirigée vers le haut.

Pour $P < P_E$, la phase la plus stable correspond à la valeur la plus faible de l'enthalpie libre molaire, il faut donc retenir la portion DE de volume supérieur à BE. C'est donc la phase condensée, à savoir la phase gazeuse qui est la plus stable. En revanche pour $P > P_E$, il faut choisir l'arc EA qui correspond à un volume inférieur à celui de l'arc EC. C'est donc la phase liquide qui est la plus stable.

Au point E, il y a coexistence des deux phases. On observe donc d'après l'équation de Van Der

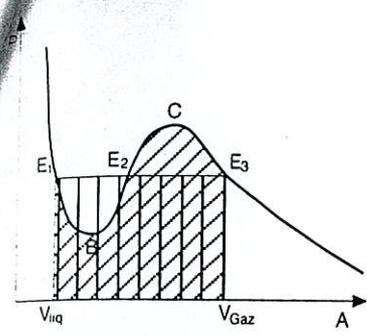


II.3.b.3. Détermination de la pression d'équilibre liquide vapeur : théorème de Maxwell

La détermination de P_E peut se faire de manière graphique en comparant les deux aires hachurées. En effet dans une transition de phase, on a l'égalité $G_1 = G_2$ pour les enthalpies libres molaires. Dans le cas présent, on a $G_{E_1} = G_{liq} = G_{E_3} = G_{vap}$. Or, on a de plus $dG = VdP$ à T fixe si V est le volume molaire. On doit donc avoir $G_{E_3} - G_{E_1} = 0$ or $\int_{E_1}^{E_3} VdP = [pV]_{E_1}^{E_3} - \int_{E_1}^{E_3} pdV$ comme l'intégration par parties. Il en résulte $P_E(V_{E_3} - V_{E_1}) = \int_{V_{E_3}}^{V_{E_1}} pdV$: l'aire sous la courbe est donc égale à l'aire du rectangle indiqué sur la figure. On en conclut que les deux aires considérées plus haut sont égales, ce qui définit la pression P_E .

On pourrait démontrer ce théorème du à Maxwell d'une seconde manière. Considérons un cycle monotherme réversible ce qui donne : $\Delta S = \oint dS = 0$, $S_{création} = 0$.

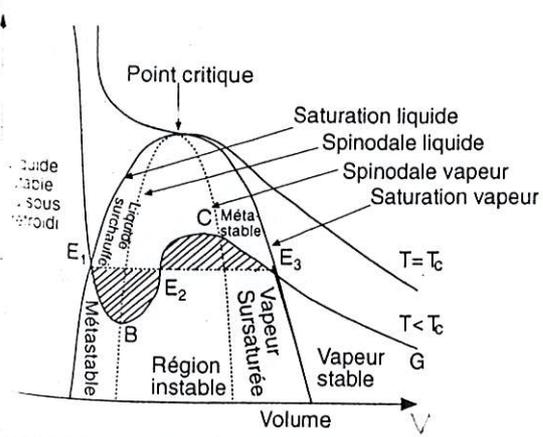
$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$



On a donc $S_{\text{échange}} = 0; Q = 0$ pour le cycle $E_1BE_2CE_3E_1$. Le travail total associé à ce cycle doit donc être nul du fait de la réversibilité. L'égalité des aires (E_1BE_2) et (E_2CE_3) en résulte directement, car le travail des forces de pression est toujours égale en valeur absolue à l'aire du cycle en coordonnées (p, V) . En conséquence les portions E_1B et CE_3 représentent des états métastables.

1.4. Etats métastables

Lorsque la température varie, l'extrémité gauche du palier d'équilibre décrit la courbe d'ébullition et l'extrémité droite la courbe de rosée. Les deux arcs se rencontrent au point critique et forment la courbe binodale, qui délimite la zone de coexistence possible des phases liquide et vapeur dans le diagramme (P, V) . Mais à l'intérieur de cette zone, il faut exclure les portions du type BC qui décrivent des états instables. La limite de stabilité des états métastables est la courbe spinodale, qui est le lieu des points tels que $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$. A l'intérieur de la spinodale, il y a coexistence nécessaire des deux phases.



On peut remarquer que l'équation de Van Der Waals n'est pas incompatible avec des pressions négatives, ce qui peut paraître pour le moins surprenant.

Mais dans des phénomènes de cavitation (formation de bulles) rapide de telles situations ont été observées.

Il peut donc y avoir des états métastables de liquide surchauffé, qui trouve une application dans les chambres à bulles.

Le liquide hydrogéné (dihydrogène ou hydrocarbures) est initialement à haute pression: par déplacement brutal d'un piston, on crée une détente jusqu'à une pression inférieure à la pression d'équilibre P_c .

On n'observe pas de changements d'état. On dit que le liquide est surchauffé ce qui ne signifie pas que la température se soit élevée mais que l'état d'équilibre stable du type correspondant au volume réel se trouve sur une isotherme de température plus haute. Dans d'autres circonstances, on peut observer de la vapeur sursaturée. La technique exploitée dans les chambres à brouillard de Wilson consiste en la détente d'air saturé en vapeur d'eau. En l'absence d'impuretés ou de poussières, il n'y a pas de condensation bien que la pression partielle de la vapeur soit supérieure à la pression de vapeur saturante à la température considérée.

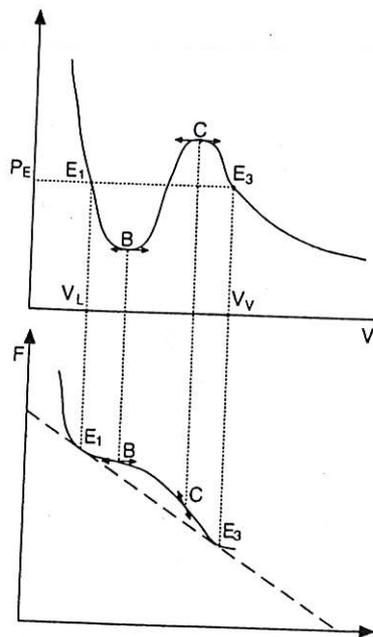
II.3.b.5. Etats métastables et énergie libre

La pression est une dérivée partielle de l'énergie libre F : on a $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. Si P est positif donc décroissante sur l'ensemble du domaine. Au point E_1 et E_3 la pente est la même et aux points B et C l'énergie libre présente un point d'inflexion. Entre B et C , on a $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T < 0$ Il y a donc instabilité.

Entre E_1 et E_3 , la courbe $F_T(V)$ est toujours au dessus de la droite $E_1 E_3$. Montrons que pour un système diphasé cette droite correspond à l'énergie libre des deux phases coexistantes, chacune étant homogène. Introduisons les fractions molaires x_L et x_V tel que $x_L + x_V = 1$.

Le volume global vaut $V = x_L V_L + x_V V_V$ et l'énergie libre s'écrit $F = x_L F_L + x_V F_V$. V_L, V_V, F_L et F_V représentent les grandeurs molaires.

Il en résulte que $x_V = \frac{V - V_L}{V_V - V_L}$ et $F = (F_V - F_L) \frac{V - V_L}{V_V - V_L} + \left(\frac{-V_L F_V + V_V F_L}{V_V - V_L} \right)$.



La variation est donc affine pour $F(V)$. Il en résulte que le système est plus stable (énergie libre minimale) sous forme diphasée que sous forme monophasée.

On représente l'état stable par le segment $[E_1, E_3]$. Cette approche permet d'éclairer la métastabilité des arcs $(E_1 B)$ et $(C E_3)$. En effet pour tout point situé sur $F(V)$ entre E_1 et B , la courbe $F(V)$ se trouve sous la corde $(E_1 M)$.

Il en est de même pour la partie $(C E_3)$. Ceci n'est pas vrai pour un point situé entre B et C : une partie de la courbe se trouve en dessous de la corde.

On comprend donc mieux pour les états métastables qu'une fluctuation de faible amplitude pourra faire passer la courbe au dessus de la corde. Les états sont donc de durée nettement observable.

II.3.b.6. Retour à l'équilibre: phénomène de nucléation

D'une manière générale, le retour à l'équilibre peut être abordé de la même manière que la cessation de la surfusion. La nucléation introduit des facteurs cinétiques non pris en compte lors de l'analyse thermodynamique. Ces phénomènes de formation de gouttes ou de bulles interviennent dans de nombreux dispositifs technologiques (réacteurs chimiques, chambre de combustion de moteur, turbines, hélices...). Le plus souvent, il s'agit de nucléation hétérogène: la transition de phase se fait sur une paroi, sur un grain de poussière ou d'impureté.

La présence de charges électriques abaisse aussi la barrière de potentiel de nucléation: les chambres à bulles et à brouillard (Wilson) permettent de visualiser les trajectoires des particules électrisées.

En outre, ailleurs, même à faible concentration, des impuretés chimiques telles que l'acide sulfurique ou l'oxyde d'azote sont des facteurs de nucléation de la vapeur d'eau sursaturée. On peut même y avoir des phénomènes de photonucléation, en particulier à Los Angeles où un phénomène également important agit sur des impuretés chimiques pour provoquer la nucléation en phase vapeur et, par conséquent, apparition de brouillards d'origine photochimique.

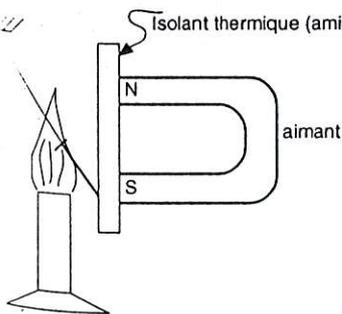
1.3.c. Etude du point critique

Entre B et C, il y a nécessairement un point d'inflexion de la courbe $p = f_T(v)$ car en B et en C la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ s'annule avec changement de signe. Lorsque la température augmente B et C se rapprochent du point critique. Comme en ces points la dérivée première s'annule, il en est donc de même pour la dérivée seconde car B, C et le point d'inflexion sont confondus avec le point critique. On a donc $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$. Il n'y a plus de palier de liquéfaction, on a donc $v_{\text{liquide}} = v_{\text{vapeur}}$. L'application de la formule de Clapeyron implique $L_v = 0$ en $T = T_c$. La chaleur latente est nulle: la transition au point critique est de deuxième espèce car il y a continuité de l'entropie ($L_v = 0$) et du volume molaire.

III. Transitions de deuxième espèce : théorie de Landau et exposants critiques

La théorie de Landau s'applique particulièrement aux transitions avec brisure de symétrie. Une phase est plus symétrique que l'autre. On définit un paramètre d'ordre nul en phase la plus symétrique et non nul dans l'autre. Pour le cas de la transition paramagnétique / ferromagnétique on passe d'un état isotrope vers une phase possédant une direction privilégiée. Notons qu'en l'absence de champ extérieur, l'énergie libre doit être invariante par symétrie $\mathbf{M} \rightarrow -\mathbf{M}$ d'où l'absence de puissances impaires dans le polynôme. Cette méthode permet l'étude des transitions du premier ou du second ordre, entre autres des transitions paraélectrique / ferroélectrique et de la transition isotrope / nématique (modèle de Landau de Gennes).

III.1. Transition paramagnétisme. Ferromagnétisme



Un clou en fer est accroché à un fil en constituant un pendule simple. Dans son état initial le clou est attiré par l'aimant à travers un matériau isolant.

En approchant une source de chaleur, la température du clou dépasse 1043 K qui est la température de transition ferromagnétique / paramagnétique.

L'action magnétique de l'aimant sur le clou s'effondre et le clou s'éloigne de l'aimant et de la source de chaleur.

En se refroidissant, il redevient ferromagnétique et est à nouveau attiré par l'aimant.

$= -\frac{dF_0(T)}{dT} - a\frac{M^2}{2} = S(T, M)$ et celle de $C_M(T) = -T\frac{d^2F_0}{dT^2}$ dans tous les cas. La fonction F_0 décrit le système à aimantation nulle. De ce fait, elle est continue en T_c . Cette continuité entraîne la continuité de $C_M(T)$ en T_c .

III.5. Etude de l'entropie $S(T, M)$: mise en évidence d'une discontinuité de $C_H(T)$

L'entropie vaut donc $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M$ ou encore $S(T, M) = S_0(T) - \frac{aM^2}{2}$. Pour un champ extérieur nul,

M est une fonction de T uniquement et vaut $M = \sqrt{\frac{a}{b}}\sqrt{T_c - T}$ pour $T < T_c$ et $M = 0$ pour $T \geq T_c$. Ce qui nous donne directement l'expression de $S(T)_{H=0}$.

$$\text{pour } T < T_c \quad S(T)_{H=0} = S_0(T) - \frac{a^2}{2b}(T_c - T) = S_0(T) + \frac{a^2}{2b}(T - T_c)$$

$$\text{pour } T \geq T_c \quad S(T)_{H=0} = S_0 \text{ car } M = 0 \text{ dans ce cas.}$$

On peut en déduire $C_H(T)$ dans les deux domaines de température.

$$\text{pour } T < T_c \quad C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H=0} = T\frac{dS_0(T)}{dT} + \frac{a^2T}{2b} = -T\frac{d^2F_0(T)}{dT^2} + \frac{a^2T}{2b}$$

$$\text{pour } T > T_c \quad C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H=0} = T\frac{dS_0(T)}{dT} = -T\frac{d^2F_0(T)}{dT^2}$$

L'entropie est continue, comme prévue en tant que dérivée première de l'énergie libre. Cette continuité de l'entropie en $T=T_c$ entraîne la nullité de la chaleur latente pour $T=T_c$. Mais C_H qui dépend d'une dérivée seconde de $F(T, M)$ subit une discontinuité en $T=T_c$. On a en effet de par la continuité de $F_0(T)$

$$\text{la relation suivante } \lim_{T \rightarrow T_c^+} C_H - \lim_{T \rightarrow T_c^-} C_H = -\frac{a^2T_c}{2b}.$$

III.6. Exposants critiques pour la susceptibilité isotherme

Pour calculer $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$, il vaut mieux exprimer $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T$ au préalable.

$$H = \frac{1}{\mu_0} [a(T - T_c)M + bM^3] \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T = \frac{1}{\mu_0} [a(T - T_c) + 3bM^2].$$

Ce résultat dépend du domaine de température.

$$T > T_c; \quad M = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{\mu_0} \times a(T - T_c) \Rightarrow \chi_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T} = \frac{\mu_0}{a(T - T_c)} \propto (T - T_c)^{-1} \text{ donc } \gamma = +$$

$$T < T_c; \quad M = \sqrt{\frac{a}{b}} \sqrt{T_c - T} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{\mu_0} [a(T - T_c) + 3a(T_c - T)] = \frac{2a}{\mu_0} (T_c - T)$$

$$\Rightarrow \chi_T = \frac{\mu_0}{2a(T_c - T)} \propto (T_c - T)^{-1}$$

on en déduit à nouveau que $\gamma = +1$.

III.7. Relation de Mayer pour une substance magnétique

III.7.1. Démonstration

Pour un fluide la relation de Mayer s'écrit dans le cas général $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

L'expression du travail $\delta W = \mu_0 H dM$ à rapprocher de $\delta W = -p dV$ indique la correspondance $-H \leftrightarrow P$ et $V \leftrightarrow M$. En fait le volume étant une grandeur extensive, il faut lui associer le moment magnétique M . Si on raisonne sur le volume molaire, il faut considérer l'aimantation volumique M facteur μ_0 est nécessaire pour des raisons d'homogénéité.

Il en résulte: $C_H - C_M = -T \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$. Mais on pouvait aussi démontrer cette relation. D

une transformation réversible la quantité de chaleur est une forme différentielle.

$$\text{On peut donc écrire. } \left. \begin{array}{l} \delta Q = C_M dT + l dM \\ \delta W = \mu_0 H dM \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} dU = C_M dT + (\mu_0 H + l) dM \\ dS = \frac{C_M}{T} dT + \frac{l}{T} dM \end{array} \right\}$$

Comme U et S sont des fonctions d'état, il en résulte

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} (\mu_0 H) \right)_M + \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_M \\ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_M - \frac{l}{T^2} \end{array} \right\} l = -\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \times T$$

Par ailleurs $\delta Q = C_M dT + l \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + l \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH = \left[C_M + l \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] dT + l \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH$ peut se

réécrire $\delta Q = C_H dT + l \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH$ on a donc $C_H = C_M + l \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ et finalement

$$C_H - C_M = -\mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

2. Calcul de $C_H - C_M$

peut expliciter davantage $C_H - C_M$ en réexprimant $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -1 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \frac{-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_M}{\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T}$$

On en déduit $C_H - C_M$ en fonction de

$$T \text{ et } \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \text{ Soit } C_H - C_M = \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{1}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T} = \frac{\mu_0 T}{\chi_T} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2$$

11.3. Inégalité de Rushbrooke

montrons la relation de Rushbrooke pour le domaine de température $T < T_c$. Posons à cet effet $x = T_c - T$ et considérons la valeur de $(C_H - C_M)_{H=0}$:

$$M(T < T_c) \propto x^{\beta'} \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2 = \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)^2 \propto (\beta' x^{(\beta'-1)})^2 \propto x^{2\beta'-2}$$

$\chi_{H=0} = K(T < T_c) \propto x^{-\gamma'}$ et $C_H(T < T_c) \propto x^{-\delta'}$. On peut réécrire $C_H - C_M$ sous la forme suivante

$$\left(1 - \frac{C_M}{C_H}\right) = \frac{\mu_0 T}{x_T C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2 \propto x^{2\beta'-2+\gamma'+\delta'}$$

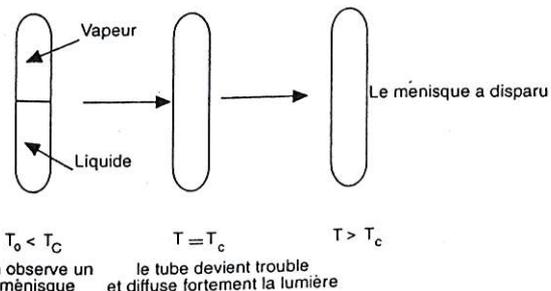
$\left(1 - \frac{C_M}{C_H}\right)$ doit garder une valeur finie comme C_H ne s'annule pas d'où $2\beta' + \gamma' + \delta' - 2 \geq 0$ et

$\gamma' + \delta' \geq 2$ dans le cas étudié la différence $C_H - C_M$ ne s'annule pas en $T = T_c$, on en déduit

$\gamma' + \delta' = 2$. Les valeurs explicitées ci dessus $\left(\beta' = \frac{1}{2}, \gamma' = +1, \delta' = 0\right)$ vérifient bien cette égalité.

11.8. Fluctuations au voisinage du point critique

La théorie de Landau suppose qu'au voisinage d'une transition, un développement de l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre est possible; mais certaines transitions il y a une singularité de F en ce point ce qui exclut un développement polynomiale de $F(M)$. Par ailleurs le paramètre d'ordre n'est pas uniforme dans le système: il fluctue autour d'une valeur moyenne en un point donné.

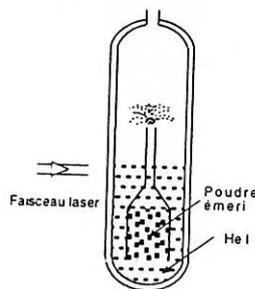


Cette situation est aussi observable pour la transition liquide vapeur en point critique. En ce point, le différentiel entre la masse volumique du liquide et celle de la vapeur s'annule. Mais une légère variation de température induit une forte variation de ces masses volumiques. Il en résulte des fluctuations de densité et donc d'indice de réfraction, ce qui se traduit par l'opalescence critique de l'expérience du tube à l'atterrer.

IV. Condensation de Bose

IV.1. Propriétés superfluides de l'hélium 4

L'hélium I présente aux environs de 2K des propriétés particulières qui peuvent être expliqués par un modèle de condensation de Bosons nommé condensation de Bose -Einstein. La conductivité thermique lors de la transition notée $He I \rightarrow He II$ varie brutalement d'un facteur 10^7 .

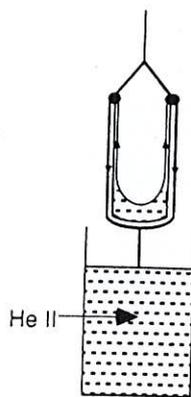


A cette température, l'Hélium II est devenu une sorte de superconducteur thermique.

Le transfert d'énergie thermique n'est plus régi par une équation de diffusion mais par une équation différentielle du second ordre.

Ce "second son" peut atteindre la vitesse de 20 ms^{-1} . Une conséquence spectaculaire est l'effet fontaine ou effet thermomécanique. Lorsque le tube intérieur est éclairé, la poudre d'émeri absorbe l'énergie lumineuse.

L'hélium II s'échauffe donc très rapidement ce qui entraîne une élévation de pression: cette dernière expulse très rapidement, après l'éclairage, un jet d'Hélium.



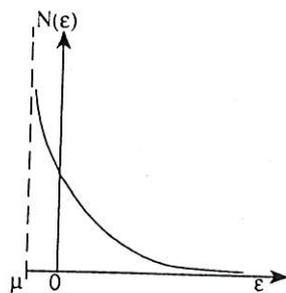
Par ailleurs le coefficient de viscosité varie rapidement entre 1,5 K et 2,5 K. Mais il faut noter le désaccord entre la méthode de l'écoulement pour un capillaire et la méthode d'amortissement d'un disque oscillant.

Dans le premier cas, c'est la composante superfluide qui provoque l'écoulement: la valeur de la viscosité est donc très faible.

Dans le second cas c'est la composante normale (qui décroît lorsque T diminue) qui freine le disque: la viscosité décroît donc de manière rapide mais pas régulière lorsque T décroît.

Cette superfluidité entraîne l'effet de film capillaire: le liquide (en fait uniquement la composante superfluide) grimpe le long des parois du récipient sous forme d'un film de 10 nm d'épaisseur pour s'écouler à l'extérieur.

IV.2. Etude graphique de la population du niveau ϵ



On ne considère que l'énergie cinétique des atomes d'Hélium, le niveau fondamental est donc d'énergie nulle.

La fonction $N(\epsilon)$ doit être bornée pour tout niveau.

Il en résulte que

$$\forall \epsilon_i \geq 0 \quad \exp\left[\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right] - 1 > 0 \Rightarrow \forall_i \quad \epsilon_i > \mu$$

or $\text{Min}(\epsilon_i) = 0$ implique que $\mu < 0$.

3. Etude de la densité d'états en énergie $D(\varepsilon)$

3.1. Expression de $D(\varepsilon)$

Le calcul classique est explicité dans le sujet 87 IV Élément de thermodynamique statistique.

3.2. Relation entre N et μ

Dans dN le nombre de particules d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$.

on écrit

$$dN = (D(\varepsilon)d\varepsilon) \quad N(\varepsilon)$$

\downarrow \downarrow
 nombre d'états population d'un
 accessibles niveau d'énergie

résulte $N = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=+\infty} dN = \int_0^{+\infty} D(\varepsilon)N(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{+\infty} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \times \frac{V}{4\pi^2} \times \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)-1} d\varepsilon.$

4. Température critique T_c

La relation intégrale précédente permet d'exprimer la densité particulière $n = \frac{N}{V}$. On obtient

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \times \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)-1}.$$

Le second membre est indépendant du nombre total de

particules N présentes dans le volume V . L'intégrale du second membre est fonction croissante de la température. Lorsqu'elle va dépasser le rapport $\frac{N}{V}$ (présents au départ), cette relation ne pourra être

et ceci va se produire pour une certaine température critique. Pour $T > T_c$, l'expression de $\frac{N}{V}$ est de calculer le potentiel chimique, mais pour $T \leq T_c$ $\mu = 0$.

le cas limite $T = T_c$, on $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{3/2} \frac{4\pi^2 N}{V} = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT_c}\right)-1} = (kT_c)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{u} du}{\exp(u)-1}.$

on obtient $T_c = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{4\pi^2 N}{VI}\right)^{2/3}.$

5. Condensation de Bose théorique

considérons nous à $T < T_c$, d'après ce qui précède $\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{4\pi^2} (kT)^{3/2} I < \frac{N}{V}.$

La différence $\frac{N}{V} - \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{(kT)^{3/2}}{4\pi^2} I$ représente le nombre de particules se trouvant dans le niveau

fondamental $\varepsilon = 0$ par unité de volume. En effet le calcul de N est fondamentalement une somme

es niveaux d'énergie. En remplaçant cette somme par une intégrale on attribue (en particulier au niveau fondamental) un poids statistique nul à cette approximation.

$$N_0 = N - \left(\frac{2mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{4\pi^2} = N \left(1 - \left(\frac{2mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{4\pi^2 N} \right) = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right). \text{ On constate}$$

pour $T > T_c$, $N_0 = 0$. En fait on a $N_0 \ll N$, la proportion de particules dans le niveau fondamental est macroscopique. Par contre pour $T < T_c$ une proportion notable d'atomes d'Hélium se trouve dans l'état fondamental.

Il s'agit d'une transition dans l'espace des quantités de mouvement. Il n'y a pas de transition ordonnée en ce qui concerne les positions des particules comme une transition liquide-solide. La composante condensée est en fait ordonnée dans l'espace des impulsions. Il n'y a donc pas de phases spatialement distinctes. Cette condensation un peu particulière ne peut s'observer que pour les bosons. L'atome d'Hélium 4 présente un nombre pair de particules en donc un spin nul, tandis que l'atome d'Hélium 3 a un spin $\frac{1}{2}$. A ce titre, He3 est un fermion et la transition $He1 \rightarrow He0$ ne s'observe pas, car le principe d'exclusion de Pauli interdit une telle population dans un état quantique donné. Mais à très basse température ($< 0,1K$), il y a formation de paires de Cooper associant deux atomes de He3 pour donner une « particule » de spin 1. Il peut donc y avoir condensation de Bose-Einstein.

La composante superfluide d'Hélium 4 "condensé" a donc une population égale à $N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right)$. La composante normale présente une population $N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$.

Au zéro absolu, la condensation de Bose est complète.

IV.6. Confrontation avec l'expérience

Toutes les particules se trouvant dans l'état condensé sont toutes dans le même état quantique. L'entropie qui en résulte est donc nulle. Par contre pour la composante normale, l'entropie est proportionnelle au nombre de particules en tant que grandeur extensive. On a donc $S_{He(l)} \propto T^{-1}$. On voit que cette fonction tend vers zéro au voisinage de 0 K comme le prédit le postulat de Nernst (ou 3^{ème} principe de la thermodynamique).

Pour confronter ce modèle de condensation de bosons à la valeur expérimentale de 2,17K calculée par

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{4\pi^2 N}{VI} \right)^{2/3} = \left(\frac{4\pi^2}{I} \right)^{2/3} \times \frac{\hbar^2 N}{2kM} \times \left(\frac{\phi N}{M} \right)^{2/3}$$

$$T_c = \left(\frac{N}{M} \right)^{5/3} \left(\frac{\phi}{I} \right)^{2/3} \left(4\pi^2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2k} = 3,12K$$

Cette valeur dont l'ordre de grandeur est satisfaisant diffère de la valeur expérimentale de 2,17K. C'est l'hypothèse de fluide de bosons sans interactions qui est à rejeter. En effet les atomes d'Hélium possèdent un moment dipolaire instantané. Les interactions dipôles-dipôles dans les conditions d'un liquide ne sont pas négligeables et altèrent l'analyse théorique précédente.

En pratique, on observe une discontinuité de C_p , sans chaleur latente ni variation de volume. Cette transition caractérise une transition de second ordre (ou espèce). Pour le fluide théorique de bosons, la transition est en fait de troisième espèce (discontinuité dans la dérivée de la capacité calorifique).