

## Exercice I : Modèle de ferromagnétisme.

La première partie porte sur le calcul de l'énergie libre d'un système particulier. On pourra sauter toute cette partie et aborder la suite (à partir de la question 5) qui montre comment utiliser l'expression d'une énergie libre à des fins prédictives.

Néanmoins, la question 4 est une question récurrente sur l'interprétation statistique de l'entropie et mérite toute votre attention.

On considère un cristal unidirectionnel formé de  $N$  atomes équidistants. Chacun d'entre eux a un moment dipolaire magnétique  $m$  qui ne peut prendre que deux valeurs  $m = \mu$  et  $m = -\mu$ . On appelle  $N_+$  le nombre d'atomes pour lesquels  $m = \mu$  et  $N_-$  ceux pour lesquels  $m = -\mu$ . On note enfin  $N_+ = N \frac{1+x}{2}$  et  $N_- = N \frac{1-x}{2}$  avec  $x \in [-1, 1]$ .

### Question 1 :

*Montrer que le moment dipolaire magnétique total est  $M = x N \mu$*

Il y a  $N_+$  atomes de moment  $\mu$  et  $N_-$  de moment  $-\mu$ ; le total est donc :

$$M = N_+ \mu + N_- (-\mu) = (N_+ - N_-) \mu = N \left( \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \right) \mu = N x \mu$$

### Question 2 :

*On rappelle que l'énergie d'un dipôle dans le champ magnétique  $B$  est  $E = -m B$ ; montrer que l'énergie totale d'interaction avec le champ est  $U_1 = -x N \mu B$ .*

Il y a  $N_+$  atomes de moment  $\mu$ , donc d'énergie  $-\mu B$  et  $N_-$  de moment  $-\mu$ , donc d'énergie  $\mu B$ ; le total est :

$$U_1 = N_+ (-\mu B) + N_- \mu B = -(N_+ - N_-) \mu B = -N \left( \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \right) \mu B = -N x \mu B$$

### Question 3 :

*On admet que l'énergie d'interaction d'un atome avec le champ créé par son voisin de droite est  $-e$  s'ils ont le même moment et  $e$  sinon. On admet aussi que la probabilité que le moment du voisin de droite soit  $\mu$  est  $N_+/N$  et que la probabilité qu'il soit  $-\mu$  est  $N_-/N$ . En déduire que l'énergie totale d'interaction dipole-dipole est  $U_2 = -x^2 N e$ .*

Considérons les  $N - 1 \approx N$  couples entre un atome et son voisin de droite.

- Il y en a  $N_+$  pour qui l'atome de gauche a un moment  $\mu$ , parmi ceux-là la proportion de ceux pour qui l'atome de droite a un moment  $\mu$  est  $p_+ = N_+/N$ , il y en a donc  $N_+ p_+ = N_+^2/N$  avec une énergie  $-e$ ,
- de même, il y a  $N_+ p_- = N_+ N_-/N$  couples avec  $\mu$  à gauche et  $-\mu$  à droite d'énergie  $e$ ,
- et  $N_- p_+ = N_- N_+/N$  couples avec  $-\mu$  à gauche et  $\mu$  à droite d'énergie  $e$ ,
- et enfin  $N_- p_- = N_-^2/N$  couples avec  $-\mu$  à gauche et  $-\mu$  à droite d'énergie  $-e$

L'énergie totale est donc :

$$U_2 = \frac{N_+^2}{N} (-e) + \frac{2 N_+ N_-}{N} e + \frac{N_-^2}{N} (-e) = -\frac{e}{N} (N_+ - N_-)^2 = -\frac{e}{N} N^2 \left( \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \right)^2 = -N x^2 e$$

### Question 4 :

*En définissant l'entropie de façon statistique par  $S = k_B \ln(\Omega)$  où  $\Omega$  est le nombre de façons de répartir  $N_+$  atomes d'orientation  $m = \mu$  parmi  $N$  atomes et en utilisant la*

**formule de Stirling** :  $\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$ , **montrer que**  $S = -N k_B \left[ \frac{1+x}{2} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \frac{1-x}{2} \ln\left(\frac{1-x}{2}\right) \right]$ .  
**En déduire l'expression l'énergie libre F.**

Bien évidemment,  $\Omega = C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+! N_-!}$  d'où :

$$\ln \Omega = \ln(N!) - \ln(N_+!) - \ln(N_-!) \approx N \ln(N) - N - N_+ \ln(N_+) + N_+ - N_- \ln(N_-) + N_-$$

or  $N = N_+ + N_-$ , donc

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\approx N \ln(N) - N_+ \ln(N_+) - N_- \ln(N_-) = \\ &= N \ln(N) - N_+ \ln\left(N \frac{1+x}{2}\right) - N_- \ln\left(N \frac{1+x}{2}\right) = \\ &= N \ln(N) - N_+ \ln(N) - N_+ \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - N_- \ln(N) - N_- \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) = \\ &= (N - N_+ - N_-) \ln(N) - N_+ \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - N_- \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) \end{aligned}$$

or  $N = N_+ + N_-$ , donc

$$\ln \Omega \approx -N_+ \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - N_- \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) = -N \left[ \frac{1+x}{2} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \frac{1-x}{2} \ln\left(\frac{1-x}{2}\right) \right]$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} F = U - T S = U_1 + U_2 - k_B T \ln \Omega = \\ = N \left\{ -x \mu B - x^2 e + k_B T \left[ \frac{1+x}{2} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \frac{1-x}{2} \ln\left(\frac{1-x}{2}\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

### Question 5 :

**Tracer la courbe donnant F en fonction de x pour B = 0 et à différentes températures. On s'aidera d'une résolution graphique de  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ . On rappelle que  $\ln \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} = \operatorname{argth} x$ . Montrer qu'au-dessus d'une température critique  $T_C$ , dite «température de Curie» et dont on donnera l'expression, on a  $M = 0$  et qu'au-dessous de cette température, il y a «aimantation spontanée» et on précisera, bien sûr, cette notion.**

L'énoncé sous-entend qu'il s'agit d'un solide; on travaille donc à volume constant. A température donnée, les minimums de l'énergie libre sont des états d'équilibre. Si l'on trace les courbes  $F(x)$  pour  $T$  fixé, on obtient pour une température assez élevée la courbe de la figure 1 page 3. Le minimum est obtenu pour  $x = 0$ , ce qui correspond à un moment dipolaire  $M = x N \mu$  nul, ce que des considérations de symétrie prévoient.

Par contre, à une température suffisamment basse, on obtient la courbe de la figure 2 page 3. La symétrie est conservée mais de façon subtile : il y a deux minimums symétriques et le système se retrouve de façon aléatoire dans l'un ou l'autre de ces états avec un moment magnétique non nul en l'absence de champ magnétique; on dit avoir affaire à une aimantation spontanée.

*Remarque* : On a en fait tracé le graphe de la fonction adimensionnée  $F/N e$  en fonction de  $x$  pour une valeur constante du paramètre adimensionné  $\Theta = k_B T/2 e$ . La première courbe correspond à  $\Theta = 2$  et la seconde à  $\Theta = 0,8$ . On comprendra plus loin que  $\Theta = T/T_C$ .

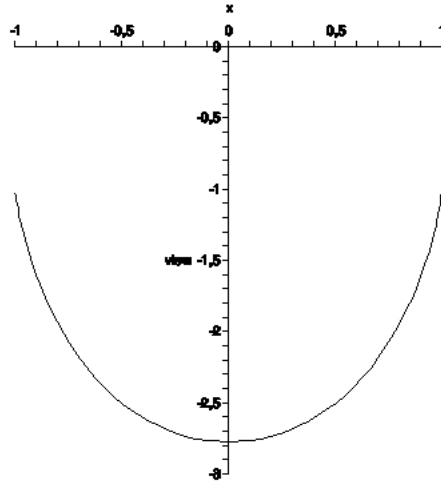


FIG. 1 –

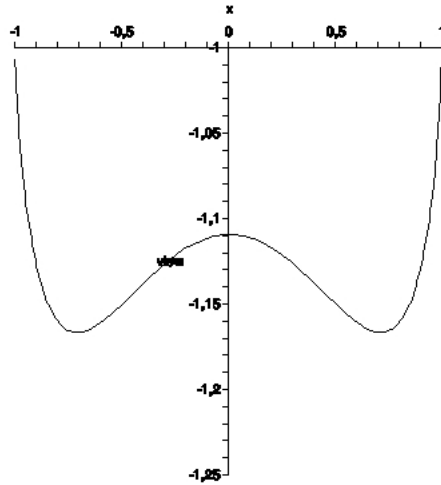


FIG. 2 –

Reste à fixer la valeur de la charnière entre ces deux comportements. Rechercher les minimums revient à résoudre  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ , or, en divisant par  $N$ , constant, pour alléger l'écriture, et avec  $B = 0$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(F/N)}{\partial x} &= -2ex + k_B T \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \frac{1+x}{2} \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1+x}{2}} - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) + \frac{1-x}{2} \frac{-\frac{1}{2}}{\frac{1-x}{2}} \right] = \\
 &= -2ex + k_B T \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = \\
 &= -2ex + \frac{k_B T}{2} \left[ \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) - \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) \right] = -2ex + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{1+x}{1-x} \right) = \\
 &= -2ex + k_B T \ln \left( \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \right) = -2ex + k_B T \operatorname{argth}(x)
 \end{aligned}$$

On ne peut pas résoudre algébriquement l'équation  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ , on cherchera donc graphiquement l'intersection des deux courbes d'équations respectives  $y = k_B T \operatorname{argth}(x)$  et  $y = 2 e x$ .

Avec les mêmes variables réduites, on a respectivement dans les deux cas précédents les figures 3 page 4 et figure 4 page 4. La première n'a qu'une solution  $x = 0$  et la position relative des deux courbes donne le signe de  $\frac{\partial F}{\partial x}$  donc le sens de variation de  $F$ , compatible avec la figure 1 page 3 et la seconde présente en outre deux solutions symétriques, là encore avec compatibilité avec la figure 2 page 3.

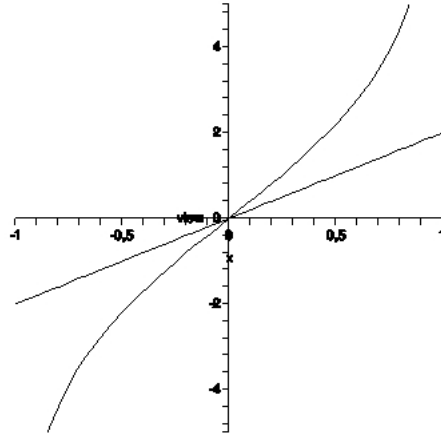


FIG. 3 –

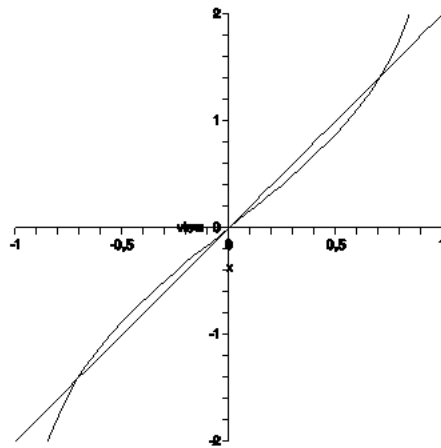


FIG. 4 –

Ce qui fait la différence de comportement, c'est visiblement la position relative des pentes en  $x = 0$  des deux courbes. La température critique, dite température de Curie  $T_C$  correspond à l'égalité de ces pentes, soit :

$$\left. \frac{\partial(2 e x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial(k_B T_C \operatorname{argth} x)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{soit} \quad 2 e = k_B T_C \quad \text{d'où} \quad T_c = \frac{2 e}{k_B}$$

**Question 6 :**

**Comment évoluent les courbes quand  $B$  croît pour  $T > T_C$  ? Que peut-on en déduire ? Trouver une expression approchée de  $M$  pour  $T > T_C$  et  $B \neq 0$ .**

Comparons les expressions de l'énergie libre  $F$  pour une même valeur de  $T$  et  $x$ , d'une part avec  $B = 0$ , d'autre part avec  $B > 0$  :

$$F(x, T, B) - F(x, t, 0) = -N x \mu B$$

Donc en passant de  $B = 0$  à  $B > 0$ ,  $F$  décroît pour  $x > 0$  et croît pour  $x < 0$ , le graphe se déforme en ce sens et il est aisé d'en déduire que le minimum se décale vers les  $x > 0$ , ce que confirme la figure 5 page 5 comparée à la figure 1 page 3.

Pour tracer la courbe, on a introduit (cf supra) le paramètre adimensionné  $\beta = \mu B/e$  ; on a choisi  $\Theta = 2$  et  $\beta = 0,5$ .

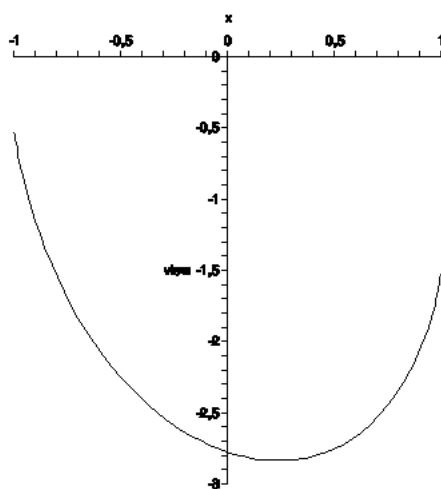


FIG. 5 -

La valeur de  $x$  donc de  $M = N x \mu$  au minimum de  $F$  donc à l'équilibre thermodynamique est solution de

$$0 = \frac{\partial F/N}{\partial x} = -2 e x - \mu B + k_B T \operatorname{argth}(x)$$

où pour le calcul de la dérivée, on n'a fait qu'ajouter à un résultat précédent la dérivée du terme en  $B$ .

Si  $B$  est assez petit, la valeur de  $x$  l'est aussi et l'on peut se contenter de remplacer  $\operatorname{argth}(x)$  par son développement limité à l'ordre 2 (confondu avec celui d'ordre 1 par parité) autour de  $x = 0$  soit  $\operatorname{argth}(x) \approx x$ . D'où :

$$0 \approx -2 e x - \mu B + k_B T x$$

$$x \approx \frac{\mu B}{k_B T - 2 e} = \frac{\frac{\mu B}{k_B}}{T - \frac{2 e}{k_B}} = \frac{\frac{\mu B}{k_B}}{T - T_C}$$

$$\text{d'où} \quad M = N x \mu = \frac{A}{T - T_C} \quad \text{avec} \quad A = \frac{N \mu^2 B}{k_B}$$

On retrouve un comportement proche de corps «paramagnétiques» pour lesquels  $M = A/T$ .

**Question 7 :**

**Comment évoluent les courbes quand  $B$  croît pour  $T < T_C$  ? Que peut-on en déduire ?**

Comme dans le cas précédent, par rapport au graphe pour  $B = 0$ , et avec  $B > 0$  la courbe descend côté  $x > 0$  et monte côté  $x < 0$ . Avec un champ assez faible, le phénomène n'est pas trop marqué, il subsiste un minimum pour  $x < 0$  qui est alors un état métastable par rapport au minimum côté  $x > 0$  qui est le seul état stable. Voir figure 6 page 6.

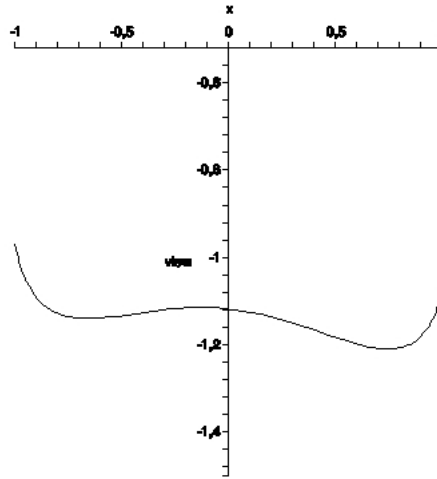


FIG. 6 –

Par contre, avec un champ plus intense, le minimum côté  $x < 0$  disparaît (voir figure 7 page 6). Si l'on fait croître  $B$  à partir de 0 lorsque le système est à l'équilibre avec un moment  $M$  négatif, correspondant au minimum côté  $x < 0$ , le système suit la montée de ce minimum jusqu'au moment où ce minimum cesse d'en être un ; alors le système bascule vers l'autre minimum : le moment s'oriente alors seulement dans le sens du champ.

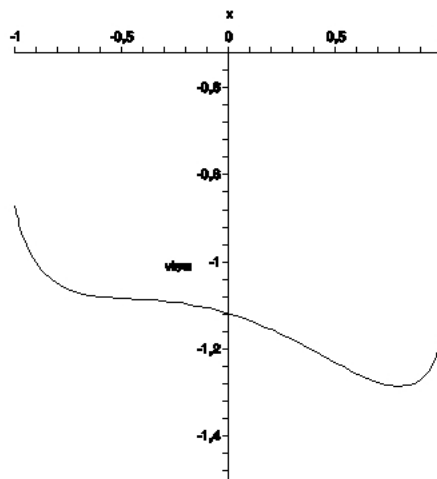


FIG. 7 –

**Question 8 :**

Toujours pour  $T < T_C$ , décrire le comportement du cristal soumis à un champ variant de façon sinusoïdale dans le temps avec une amplitude assez grande.

On va raisonner cette fois sur l'existence de solutions à l'équation

$$0 = \frac{\partial F/N}{\partial x} = -2ex - \mu B + k_B T \operatorname{argth}(x)$$

A cette fin on a superposé le graphe de  $k_B T \operatorname{argth}(x)$  aux graphes de  $2ex + \mu B$  pour différentes valeurs de  $B$  (voir figure 8 page 7).

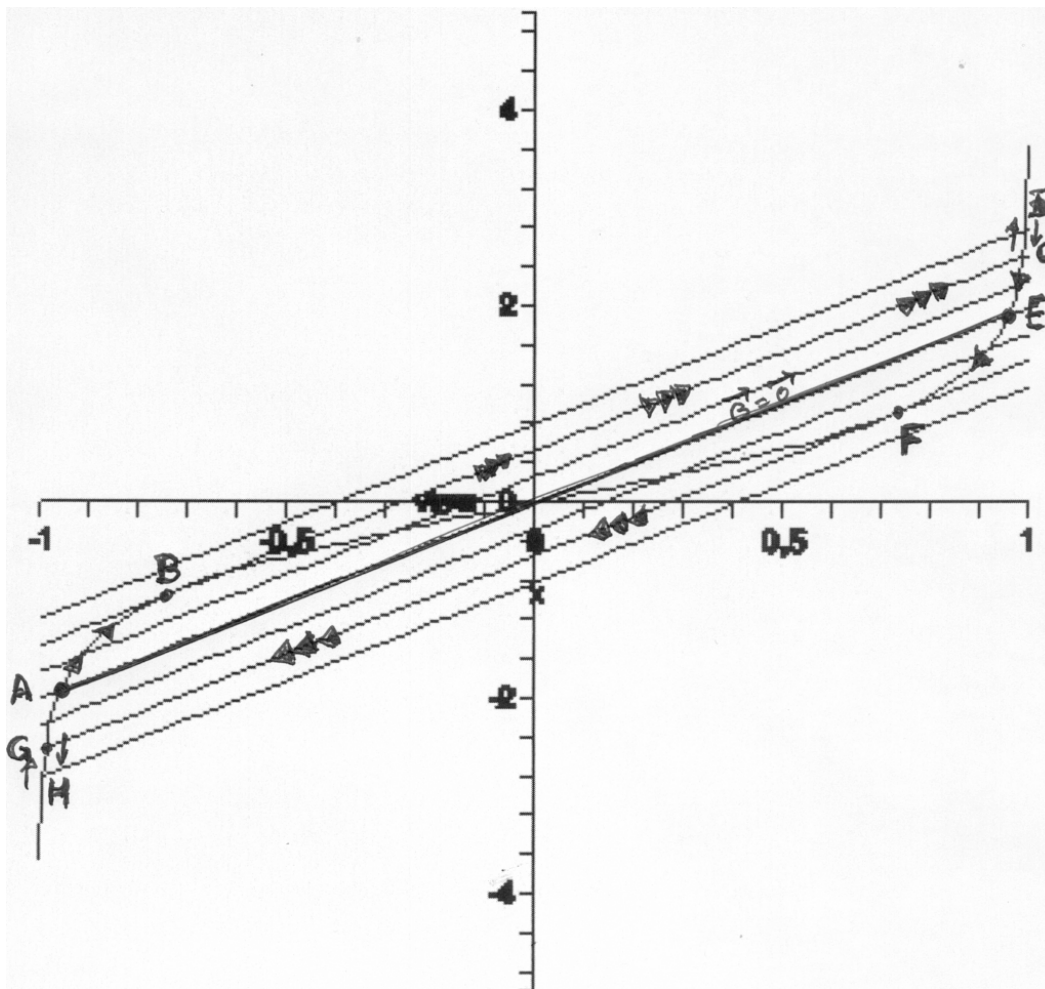


FIG. 8 –

Supposons que l'on parte de  $B = 0$  (droite en gras) avec le système à l'équilibre côté négatif (point A). Quand  $B$  croît, la droite s'élève et son intersection avec le graphe de  $k_B T \operatorname{argth}(x)$  glisse progressivement le long de cette courbe jusqu'au point B. Si le champ augmente encore, cette solution négative cesse d'exister et la solution bascule côté positif vers la seule solution qui reste (point C) qui suit la courbe jusqu'au point D obtenu quand le champ est maximal. Dans le champ décroît, lorsqu'on repasse au point C, le système reste par continuité côté positif et décrit la portion de courbe DCEF, puis la solution positive cesse d'exister et le système bascule côté négatif vers le point G puis le point H quand le champ est minimal. Il s'établit alors un cycle ou l'aller est  $HGAB \gg \gg CD$  et le retour est  $DCEF \gg \gg GH$  (le sigle  $\gg \gg$  symbolise le basculement du système, comme sur la figure). Ce

genre de cycle où l'aller et le retour différent se qualifie de phénomène d'hystérésis ou d'hystérèse. On peut montrer que si l'on trace le graphe donnant  $M$  en fonction de  $B$  lors de ce cycle, l'aire de la surface limitée par le cycle est l'énergie dissipée pendant une période du champ.

## Exercice II : Exposant critique. Discontinuité de capacité calorifique.

Pour un solide paramagnétique, on définit une densité volumique de moment dipolaire magnétique (ou *aimantation*)  $M$ ; on admet que si le champ magnétique  $B$  varie de  $dB$ , le champ magnétique fournit l'énergie volumique  $\delta W = -M dB$ . Au voisinage d'une température critique  $T_c$ , son enthalpie libre généralisée  $G = U + MB - TS$  est :

$$G(T, M) = G_0(T) + a(T - T_c) \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4}$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives et  $G_0(T)$  une fonction de  $T$ .

### Question 1 :

*Facultativement : montrer en quoi cet exercice prolonge le précédent.*

Dans l'exercice qui précède,  $x$  est proportionnel à  $M$  et la fonction  $G$  se calcule comme suit :

$$G = U - TS + MB = F + MB$$

Or les questions 1 et 2 de l'exercice précédent montrent que  $U_1 = -MB$  d'où

$$G = F - U_1 = U_2 - TS = N \left\{ -x^2 e + k_B T \left[ \frac{1+x}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \frac{1-x}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) \right] \right\}$$

$G$  peut être remplacée par son développement limité à l'ordre 5 (qui s'identifie avec celui à l'ordre 4, vu la parité) en  $x = 0$  sans beaucoup d'erreur (plus loin est poussé le développement limité, meilleure est l'approximation). Pour éviter un calcul sans grand intérêt physique, faisons confiance à un logiciel de calcul formel :

$$G = N \left\{ -x^2 e + k_B T \left[ -\ln(2) + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} \right] \right\}$$

soit encore en introduisant  $T_c = 2e/k_B$

$$G = N k_B \left\{ -\frac{x^2 T_c}{2} + T \left[ -\ln(2) + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} \right] \right\}$$

$$G = N k_B \left[ -\ln(2) T + (T - T_c) \frac{x^2}{2} + T \frac{x^4}{12} \right]$$

où le remplacement de  $x$  par  $M/N\mu$  conduit à pratiquement la fonction proposée avec  $G_0(T) = -N k_B T \ln(2)$ ,  $a = \frac{k_B}{N\mu^2}$  et  $b(T) = \frac{k_B T}{3N^3\mu^4}$ ; la seule différence, c'est que le modèle proposé simplifie les choses en remplaçant  $b(T)$  fonction linéaire de  $T$  par une constante. Du reste, comme la suite de cet exercice se place au voisinage de  $T_c$  et que  $T \approx T_c$  entraîne  $b(T) \approx b(T_c)$ , on peut remplacer la fonction  $b(T)$  par la constante positive  $b(T_c)$ ; c'est ce que fait l'énoncé en la rebaptisant  $b$  tout court.

### Question 2 :

*Etablir que  $dG = -S dT + B dM$ ; en déduire l'équation d'état liant  $M$  à  $B$  et  $T$  et l'expression de l'entropie.*



Appliquons le premier principe à une transformation élémentaire réversible. Puisqu'il s'agit d'un solide, incompressible donc, le travail des forces de pression est nul mais il faut tenir compte du travail de l'interaction magnétique  $\delta W = -M dB$ ; par ailleurs la réversibilité entraîne que  $\delta Q = T dS$ , donc

$$dU = -M dB + T dS$$

et  $dG = dU + d(MB) - d(TS) = (-M dB + T dS) + (M dB + B dM) - (T dS + S dT) = B dM - S dT$

On en tire d'une part

$$B = \left. \frac{\partial G}{\partial M} \right|_T = a(T - T_c)M + bM^3$$

qui est l'équation d'état magnétique liant  $M$  à  $B$  et  $T$ ; et d'autre part

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_M = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$$

**Question 3 :**

**Montrer que :**  $M(T > T_c, B = 0) = 0$  et  $M(T < T_c, B = 0) \propto (T_c - T)^\beta$  où  $\propto$  signifie «proportionnel à» et  $\beta$  est un exposant à déterminer.

Il s'agit ici d'inverser l'équation d'état, à savoir tirer  $M$  en fonction de  $B$  et  $T$  à partir de la relation ci-dessus donnant  $B$  en fonction de  $M$  et  $T$ , uniquement dans le cas particulier  $B = 0$ , d'où

$$B = 0 = a(T - T_c)M + bM^3$$

On a comme solution évidente  $M = 0$  et aussi  $M^2 = a(T_c - T)/b$ .

Si  $T > T_c$   $M = 0$  est la seule solution (car  $a(T_c - T)/b$  est négatif). Si  $T < T_c$ , on a en plus  $M = \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}$ . Thermodynamiquement, la plus stable est celle qui a la plus petite enthalpie libre; voyons donc

$$G(T, 0) = G_0(T)$$

$$G(T, \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) + \frac{a}{2} (T - T_c) \frac{a(T_c - T)}{b} + \frac{b}{4} \left( \frac{a(T_c - T)}{b} \right)^2$$

$$G(T, \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) - \frac{a^2}{4b} (T_c - T)^2 < G_0(T)$$

En conclusion, si  $T > T_c$ , on a  $M = 0$  et si  $T < T_c$ , on a deux solutions symétriques possibles (deux aimantations spontanées) à savoir  $M = \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}$ . L'exposant critique est donc  $1/2$ .

Bien sûr, on retrouve le comportement du ferromagnétique de l'exercice précédent.

**Question 4 :**

**On considère ici l'entropie comme fonction de  $T$  et  $B$  et non plus comme fonction de  $T$  et  $M$ . Dédurre de ce qui précède l'entropie  $S(T, B = 0)$  puis  $C(T, B = 0)$  où  $C = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B$  (Car on a, avec  $dB = 0$ ,  $dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT = \delta Q/T = C dT/T$ ). Montrer que  $C$  subit une discontinuité au passage par  $T_c$  (c'est souvent la «signature» d'une transition du second ordre). Quelle est la chaleur latente de la transition paramagnétique-ferromagnétique.**

Pour  $T > T_c$  et  $B = 0$ , on reporte dans  $S = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$ , la seule solution à savoir  $M = 0$ , donc

$$S(T, B = 0) = -G'_0(T)$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad C(T, B = 0) &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = -T G_0''(T) \\ \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow T_c^+} C(T, B = 0) &= -T_c G_0''(T_c) \end{aligned}$$

Pour  $T < T_c$  et  $B = 0$ , on reporte dans  $S = -G_0'(T) - a \frac{M^2}{2}$ , la solution  $M = \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}$ , donc

$$\begin{aligned} S(T, B = 0) &= -G_0'(T) - \frac{a^2(T_c - T)}{2b} \\ \text{et} \quad C(T, B = 0) &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = -T G_0''(T) + \frac{a^2 T}{2b} \\ \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow T_c^-} C(T, B = 0) &= -T_c G_0''(T_c) + \frac{a^2 T_c}{2b} \end{aligned}$$

Au passage par la température critique, la capacité calorifique est discontinue avec  $\Delta T_c = -\frac{a^2 T_c}{2b}$ , ce que confirme l'expérience. La mesure expérimentale et la comparaison avec la valeur prédite par la théorie permet de valider le modèle. Il en est du reste de même pour l'exposant critique.

Par contre, il est aisé de vérifier que l'entropie est continue (pas de  $\Delta S$ ) et puisqu'on sait que dans un changement d'état,  $\Delta S = Q/T = m L/T$ , on en déduit ici que  $L$  est nul.

### Exercice III : Transition du second ordre.

Complétons cet ensemble d'exercices par une approche plus générale des transitions du second ordre. Il s'agit de changements d'état pour lesquels la chaleur latente  $L(T)$  est nulle pour toute température.

#### Question 1 :

*Après avoir rappelé le résultat pour un changement d'état classique, montrer que toutes les grandeurs massiques envisageables ( $v, s, u, h, f, g$ ) sont égales dans les deux phases. On tiendra compte de la relation de Clapeyron.*

Envisageons le changement d'état classique à température  $T$  constante et à la pression d'équilibre  $p_e(T)$  de la masse unité passant d'un état monophasé de volume massique  $v_1$  à un état monophasé de volume massique  $v_2$  avec une chaleur latente  $L(T)$ . Ce changement d'état est par nature réversible et l'on a

$$Q = L(T) \quad \text{par définition}$$

$$\text{d'où} \quad \Delta S = s_2 - s_1 = \frac{Q}{T} = \frac{L(T)}{T}$$

$$W = - \int p dv = -p_e(T) \int dv = p_e(T) (v_1 - v_2)$$

$$\text{d'où} \quad \Delta U = u_2 - u_1 = W + Q = p_e(T) (v_1 - v_2) + L(T)$$

$$\text{par ailleurs} \quad \Delta(pv) = p_2 v_2 - p_1 v_1 = p_e(T) (v_2 - v_1)$$

$$\text{et de même} \quad \Delta(Ts) = T_2 s_2 - T_1 s_1 = T (s_2 - s_1) = L(T)$$

$$\text{d'où} \quad \Delta H = h_2 - h_1 = \Delta U + \Delta(pv) = L(T) \quad (\text{résultat bien connu})$$

$$\text{et} \quad \Delta F = \Delta U - \Delta(Ts) = p_e(T) (v_1 - v_2)$$

$$\text{et} \quad \Delta G = \Delta U + \Delta(pv) - \Delta(Ts) = 0 \quad (\text{résultat essentiel du cours})$$

Rappelons enfin la relation de Clapeyron

$$L(T) = T (v_2 - v_1) \frac{dp_e(T)}{dT}$$

Dans le cas particulier où  $L(T)$  est nul pour tout  $T$  et en excluant l'in vraisemblable  $p_e(T) = Cte$ , la formule de Clapeyron permet alors d'affirmer que  $\Delta v = v_2 - v_1 = 0$  pour tout  $T$ . Si l'on reporte ce résultat (et  $L(T) = 0$ ) dans le tableau précédent, on constate que  $\Delta s = 0$ ,  $\Delta u = 0$ ,  $\Delta h = 0$ ,  $\Delta f = 0$  et  $\Delta g = 0$ . En fait ce genre de transition risque fort de passer inaperçu. Le second exercice de cet ensemble montre qu'une discontinuité de capacité calorifique permet de déceler ce genre de transition.

**Question 2 :**

**Par quoi peut-on envisager de remplacer la relation de Clapeyron pour relier  $dp_e/dT$  à des grandeurs plus aisées à mesurer expérimentalement ?**

Remarquons d'abord que la relation de Clapeyron devient inutilisable car elle donne ici  $0 = 0$ , tautologique en diable.

Pour trouver un candidat à son remplacement, il se souvient qu'on a démontré cette formule en différentiant

$$g_2(T, p_e(T)) = g_1(T, p_e(T))$$

Il suffit de reprendre la méthode avec une autre des fonctions invariantes dans le changement de seconde espèce; on a, a priori, l'embarras du choix mais seule une fonction dont les dérivées partielles par rapport à  $T$  et  $p$  sont d'expression simple conviendra, ce qui exclut  $u$ ,  $h$  et  $f$  (cf les différentielles classiques de ces fonctions). On vous épargne ici la fausse piste de  $s$  et l'on différentie

$$v_2(T, p_e(T)) = v_1(T, p_e(T))$$

$$\left. \frac{\partial v_2}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial v_2}{\partial p} \right|_T dp_e(T) = \left. \frac{\partial v_1}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial v_1}{\partial p} \right|_T dp_e(T)$$

Introduisons les coefficients de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$  et celui de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T$

$$\alpha_2 v_2 dT - \chi_{T2} v_2 dp_e(T) = \alpha_1 v_1 dT - \chi_{T1} v_1 dp_e(T)$$

Or  $v_2 = v_1$ , on simplifie donc et l'on divise par  $dT$ ; en regroupant les termes par paires, on arrive à

$$(\alpha_2 - \alpha_1) = (\chi_{T2} - \chi_{T1}) \frac{dp_e}{dT}$$

Cela dit, la vérification expérimentale d'une telle loi doit être à la limite du réalisable.