

# TD10 : Transitions de phase

LU3PY403 Thermostatistique - Sorbonne Université

January 15, 2026

## 1 Melting and latent heat

### 1.1

Consider a block of ice and an iron cylinder standing over it, with a circular section of  $S = 1 \text{ cm}^2$ . At  $T = -2^\circ\text{C}$  and ambient pressure, for what minimal mass  $M$  and height  $H$  the cylinder passes through the block of ice by locally melting it? We know that at  $T = 0^\circ\text{C}$  the latent heat is  $l = 6.05 \text{ kJ/mol}$ , the molar volumes are  $v_{\text{liq}} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $v_{\text{ice}} = 22.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , and the density of iron is  $7.8 \text{ g/cm}^3$ . Make a sketch of the problem on the phase diagram.

## 2 Crystal nucleation

### 2.1

Starting from the expression from classical nucleation theory

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta\mu$$

find the size  $r^*$  of the critical nucleus, the corresponding critical number of atoms (or molecules)  $n^*$ , and the height of the barrier.

### 2.2

Consider the behavior of  $\Delta G^*$ : assuming  $\gamma$  to be constant, what happens when we approach the coexistence conditions? Why? What happens when we get farther away? Why?

### 2.3

For which value of  $\Delta G^*$  we can say that the barrier is negligible, and therefore that the nucleation proceeds unhampered by a barrier? What happens if the liquid has a lower chemical potential than the solid?

### 2.4

An experiment shows that, at a given  $p$ , the nucleation barrier  $\Delta G^*$  becomes negligible at  $T = 200 \text{ K}$ , while the melting point at the same  $p$  is  $T_M = 250 \text{ K}$ . What can we deduce about the mathematical form of the chemical potentials as a function of  $T$ ? (We assume  $\gamma$  to be constant.)

## 3 Gaz de van der Waals

### 3.1

La forme du potentiel de Lennard-Jones permet de rendre compte de manière simplifiée et pour partie phénoménologique du potentiel d'interaction entre les particules. En simplifiant cette forme dans l'approximation du champ moyen, on obtient dans l'ensemble canonique une fonction de partition de la forme

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} (V - bN)^N \exp\left(\frac{\beta a N^2}{V}\right) \quad (1)$$

où  $\Lambda$  est la longueur thermique de deBroglie. Les deux paramètres  $a$  et  $b$  sont "petits" et fixés pour un gaz réel donné.

1. Calculer l'énergie libre  $F$  du gaz.
2. En déduire la forme de la pression  $p(V, T)$ . On peut alors tracer les isothermes (voir le notebook).
3. Calculer les valeurs de  $T_c$ ,  $p_c$  et  $V_c$  au point critique dont vous rappellerez la définition.

On note  $A$  et  $B$  les 2 points pour lesquels  $p'(V) = 0$ . Les valeurs  $p_A$  et  $p_B$  sont calculées dans le notebook.

4. Pour  $T < T_c$ , la partie à pente positive de  $p(V)$  n'est pas physique. Expliquez pourquoi.
5. Justifier que pour  $p_A < p < p_B$ , il existe 2 solutions de  $p(V)$  pour 2 valeurs de volume différentes.
6. A l'aide du notebook, pour différentes valeurs de  $p < p_c$ , tracer  $\Phi = F(T, T, N) + pV$  et expliquer la présence de 2 puits de potentiel.
7. Est-ce toujours le même puit qui est le plus profond ? Proposer une explication de la transition liquide-gaz pour un gaz de van der Waals.

Note : l'énergie libre  $F(T, V, N)$  est bien une fonction des 3 variables  $T$ ,  $V$  et  $N$ . Alors,  $\Phi = F + pV$  est une fonction des 4 variables  $T$ ,  $V$ ,  $N$  et  $p$  dans la mesure où l'on impose  $p$ . Mais il est clair que chacun des potentiels que l'on peut construire ne sont fonction que de 3 variables. Ainsi,  $\Phi$  n'est pas un potentiel thermodynamique, mais il permet de définir l'enthalpie libre  $G$  du système avec

$$G(T, p, N) = \min_V [F(T, V, N) + pV] \quad (2)$$