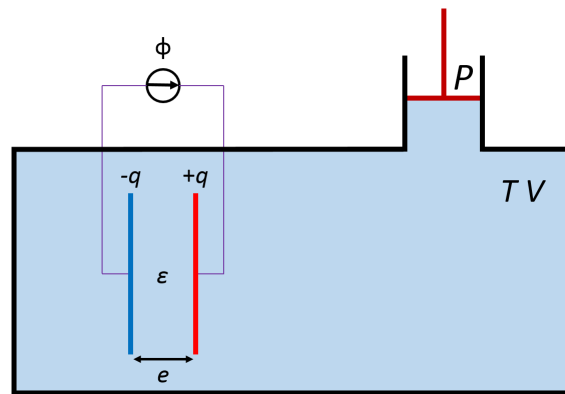


## TD5 : Thermodynamique

### 1 Diélectrique et Électrostriction - Transformation de Legendre

On considère un condensateur plan constitué de deux armatures métalliques carrées parallèles, de côté  $a$ , d'épaisseur  $e$ , entièrement plongé dans un diélectrique liquide porté à la température  $T$ , de permittivité diélectrique  $\epsilon$  dépendant a priori de  $P$  et  $T$ . Un générateur impose une tension  $\phi$  aux bornes du condensateur, et un piston permet de contrôler la pression  $P$  dans le diélectrique liquide. Le système considéré est constitué du diélectrique liquide et du condensateur.



1. Quels sont les différents transferts d'énergie possibles entre le système et le milieu extérieur ? Donner leurs expressions lors d'une évolution réversible élémentaire et écrire l'identité thermodynamique relative à la variation de l'énergie interne du système  $U$ .
2. Quelles sont les variables "naturelles" du système ? Proposer une transformation de  $U$  permettant de se ramener à une fonction de ce jeu de variables. La fonction d'état ainsi obtenue est notée  $G$ .  
Si au lieu de la pression, on souhaite contrôler le volume, quelle est la fonction d'état adaptée ? Même question si on contrôle la pression et le système n'échange pas de chaleur.
3. Écrire les relations de Maxwell déduites de l'expression de  $dG$ . En raisonnant physiquement sur les propriétés du diélectrique en fonction de la pression, calculer la variation relative de volume lorsque la tension imposée par le générateur passe de 0 à  $\phi_0$ . Commenter son signe.
4. Quelle est la chaleur reçue par le système lors d'une charge réversible à température et pression constantes ? Est-elle effectivement reçue ? Montrer que la charge isentropique et isobare du condensateur provoque une augmentation de la température.

### 2 Transition liquide-gaz

Un fluide de Van der Waals vérifie l'équation d'état de Van der Waals, qui relie la pression  $P$ , la quantité de matière  $n$  et le volume  $V$  du fluide par la relation :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

avec  $a$  et  $b$  deux constantes caractéristiques du fluide (respectivement appelés "terme de cohésion" et "co-volume molaire") et  $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante universelle des gaz parfaits.

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

1. Donner graphiquement la forme des isothermes d'un fluide de Van der Waals dans une représentation  $(P, V)$  (isothermes d'Andrews). On distinguera deux types d'isothermes, selon si la température est supérieure ou inférieure à une certaine température, dite "température critique", notée  $T_c$ .
2. A partir du signe de la compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ , commenter la stabilité des isothermes. Pour une température  $T_0 < T_c$  fixée, montrer que dans un certain intervalle de pression le fluide peut posséder deux états d'équilibre stable. On supposera dans la suite que l'état le plus dense décrit une phase liquide et l'état le moins dense une phase gazeuse.
3. On considère un système fermé  $(\Sigma)$  et évoluant en contact avec un thermostat à  $T_0$  et un réservoir de pression à  $P_0$ . En ne considérant que le travail des forces pressantes, montrer qu'au cours d'une transformation :

$$\Delta(U + P_0V - T_0S) \leq 0 \quad (2)$$

En déduire que la fonction  $G^* = U + P_0V - T_0S$  joue le rôle de potentiel thermodynamique pour des évolutions monothermes et monobares. En particulier, comment caractérise-t-on les états d'équilibre du système à l'aide de cette fonction ? La fonction  $G^*$  diffère-t-elle de l'enthalpie libre du système  $G = U + PV - TS$  pour le système considéré ?

4. En considérant les dérivées partielles successives de l'enthalpie libre par rapport à la pression à température constante, donner l'allure des courbes  $G(p)$  correspondant aux différentes branches de l'isotherme  $T_0$  dans le diagramme  $(G, p)$ .
5. On note  $E$  le point d'intersection des deux branches stables dans ce diagramme, et  $p_E$  la pression associée. Discuter l'évolution d'un mélange pour  $p < p_E$  et pour  $p > p_E$ . À quelle condition les deux phases liquide et gazeuse peuvent-elles coexister ? Montrer que  $p_E$  est caractérisé par l'égalité des aires comprises entre la courbe de l'isobare  $p = p_E$  et celle de l'isotherme.<sup>1</sup>

### 3 Transition de phase paramagnétique/ferromagnétique

Un matériau paramagnétique est un matériau qui ne possède pas d'aimantation spontanée  $\vec{M}$ , mais qui peut acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ , dans le même sens que le champ appliqué. Ces matériaux ont donc une susceptibilité magnétique  $\chi = (\frac{\partial M}{\partial B})_{B=0}$  positive (qui les distingue des matériaux *diamagnétiques*, pour lesquels  $\chi < 0$ ).

Certains matériaux paramagnétiques, sous forme cristalline, ont cependant des propriétés qui dépendent de la température : en dessous d'une certaine température, dite *température de Curie* notée  $T_c$ , ils acquièrent, au niveau de domaines mésoscopiques dits domaines de Weiss, une aimantation permanente  $\vec{M}$  non nulle ; on parle cette fois de matériau *ferromagnétique*<sup>2</sup> (voir Fig. 1a). L'évolution de l'aimantation en fonction de la température lors de la transition de la phase paramagnétique à la phase ferromagnétique est donnée par la Figure 1b.

On désire étudier plus en détail le comportement du modèle pour  $T$  proche de  $T_c$ . On considère, pour étudier l'équilibre, la fonction  $G(T, \vec{M}, P)$  (en champ magnétique extérieur nul) qui est l'enthalpie libre qu'aurait le système si son aimantation était fixée à la valeur  $\vec{M}$ . On adopte ici une approche de champ moyen, c'est-à-dire que  $\vec{M}$  désigne la valeur moyenne de l'aimantation sur l'ensemble du système. Il conviendra par la suite de chercher, à  $T, P$  fixées, la valeur  $\vec{M}_{eq}$  de l'aimantation à l'équilibre.

1. On cherche à écrire un développement de  $G$  pour  $M = ||\vec{M}||$  petit. Justifier pourquoi le développement du potentiel ne comporte que des termes pairs en  $\vec{M}$ . On remarquera donc que  $G$  ne dépend que de  $M$  (et pas de sa direction).

1. Remarque : cette propriété permet la construction du palier de changement de phase, et est appelé *construction de Maxwell*. La pression associée à ce palier est appelée *pression de vapeur saturante*.

2. Des exemples de matériaux ferromagnétiques sont le Fer ( $T_c = 1043K$ ), le Cobalt ( $T_c = 1388K$ ) et le Nickel ( $T_c = 627K$ ), ainsi que la plupart de leurs alliages, certaines terres rares et quelques minéraux naturels. A noter qu'à champ extérieur nul, l'aimantation de chaque domaine de Weiss varie d'un domaine à l'autre : il en résulte une aimantation macroscopique non nulle.

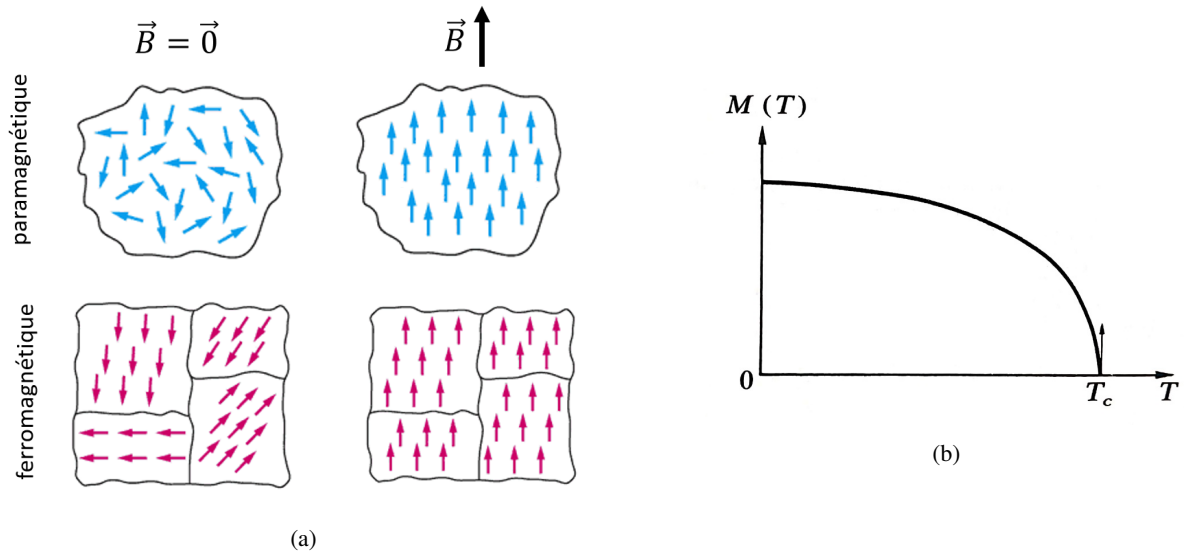


FIGURE 1: (a) Aimantation au sein de matériau paramagnétique et ferromagnétique. (b) Evolution de l'aimantation avec la température, en champ magnétique extérieur nul, lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique.

Dans la suite, on ne considérera l'évolution de  $G$  qu'avec la température et l'aimantation. On écrit ainsi :

$$G(T, M) = G_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + \dots \quad (3)$$

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

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

- Comment est modifié  $G$  en présence d'un champ magnétique  $B$  ? Calculer la susceptibilité magnétique  $\chi$  en champ nul. Expérimentalement, pour  $T > T_c$ , la susceptibilité magnétique  $\chi$  vérifie la loi de Curie-Weiss :  $\chi \propto 1/(T - T_c)$ .
- En déduire la forme de  $a(T)$  pour  $T > T_c$ . On supposera que cette forme reste correcte pour  $T < T_c$ , au moins pour des valeurs proches de  $T_c$ .
- Montrer que la transition étudiée se fait sans chaleur latente, et montrer que la capacité thermique à pression constante (en champ nul) est discontinue à la transition.
- Au voisinage de la transition à  $T_c$ , les grandeurs physiques présentent un comportement critique en puissance de  $T - T_c$  :

$$C_P(B=0) \propto |T - T_c|^\alpha \quad ; \quad M(B=0) \propto (T_c - T)^\beta \quad ; \quad \chi(B=0) \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad \text{et} \quad M(T = T_c) \propto B^{1/\delta}$$

Donner les exposants  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ , aussi appelés *exposants critiques*. Montrer qu'ils vérifient l'égalité de Rushbrooke :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (4)$$

- On montre ci-dessous des exemples d'exposants critiques associés à la transition ferro-para de plusieurs substances :

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<i>Ni</i>	-0.10	0.33	1.32	4.2
<i>Fe</i>	-0.12	0.34	1.33	-
<i>CrBr<sub>3</sub></i>	-	0.308	1.215	4.3
<i>YFeO<sub>3</sub></i>	-	0.354	1.33	-

Commenter.