

THERMODYNAMIQUE - TD 5

Transitions de phase

6 décembre 2005

I - Formules de Clapeyron et d'Ehrenfest

1. On considère un corps pur en équilibre sous deux phases disjointes, à une pression p et une température T imposées de l'extérieur. Quelle est la condition d'équilibre portant sur les enthalpies libres molaires du corps dans chaque phase?
2. En exploitant la relation trouvée ci-dessus le long de la courbe d'équilibre $p(T)$, exprimer la chaleur latente molaire de transition de phase, en fonction des volumes molaires dans chaque phase, de la température et de la pente de la courbe d'équilibre.
3. Dans le cas de la transition liquide-vapeur d'un corps pur, que devient la chaleur latente de vaporisation quand on se place au point critique?
4. Les transitions vérifiant ainsi la continuité de l'enthalpie libre molaire et de ses dérivées premières sont appelées transitions de deuxième espèce. Pour une telle transition, exprimer la pente de la courbe d'équilibre $p(T)$ en fonction des coefficients de dilatation isobare de chaque phase, de leurs coefficients de compressibilité isotherme, de leurs capacités calorifiques molaires à pression constante, de la température et du volume molaire commun.

II - Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Rappeler graphiquement la forme des isothermes de Van der Waals, en particulier pour des températures inférieures à la température critique T_c . Montrer que pour 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. On se placera par ailleurs à une température T_0 fixée.
2. 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 de Clapeyron. On note E le point d'intersection des deux branches stables dans le diagramme (G, p) . Discuter l'évolution d'un mélange pour $p < p_E$ et pour $p > p_E$. A quelle condition les deux phases peuvent-elles coexister?
3. Lorsqu'on détend un liquide, on constate parfois qu'il reste liquide dans des conditions où il devrait être gazeux. Il y a retard à la vaporisation. Quel arc du diagramme (G, p) rend compte de cet état métastable? Même question pour les retards à la liquéfaction. Expliquer le principe des chambres à brouillard et des chambres à bulles.

III - Transition conducteur-supraconducteur

La résistivité d'un métal tombe brusquement à zéro (état supraconducteur) lorsqu'on le refroidit jusqu'à une température $T < T_c$, la température critique T_c marquant la transition entre l'état normal et l'état supraconducteur. Si l'on applique au métal, à la température $T < T_c$, une excitation magnétique suffisamment grande $H > H_s$, l'état supraconducteur disparaît et le métal reprend son état normal en échangeant une quantité de chaleur L avec le milieu extérieur. L'excitation magnétique H et le champ B dans le métal sont reliés par $B = \mu_0(H + M)$, où M est le moment magnétique par unité de volume. Dans l'état normal, le moment magnétique est pratiquement nul et dans l'état supraconducteur, le champ est expulsé du matériau ($B = 0$). L'excitation magnétique critique H_s dépend de la température selon la loi

$$H_s(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad H_0 = \text{Cte.}$$

1. Quelle est l'expression du travail magnétique dans une évolution élémentaire? En déduire la différentielle de la fonction thermodynamique G dont les variables naturelles sont T et H .
2. En déduire la chaleur latente de changement d'état en fonction de H_0 , T_c et T , puis la variation de la capacité calorifique du métal entre les deux états. A quelle température T_0 doit-on appliquer l'excitation magnétique pour que le passage de l'état normal à l'état supraconducteur se fasse sans discontinuité de la capacité calorifique? Que vaut alors la chaleur latente de changement d'état? Que dire de la transition lorsque $T = T_c$?

IV - Transition de Curie

Expérimentalement, on observe qu'en l'absence de champ magnétique extérieur $\mathbf{B}$ et à pression p fixée, certains corps possèdent des propriétés magnétiques dépendant de la température T . En dessous d'une température critique T_c appelée température de Curie, ils sont ferromagnétiques et possèdent une aimantation permanente $\mathbf{M}$ non nulle. Au dessus de T_c , ils deviennent paramagnétiques avec une aimantation nulle. On constate également que quand la température augmente, la désaimantation se fait de manière continue. On considère ici un tel corps, à une température proche de T_c et à pression extérieure constante. Il existe nécessairement un potentiel thermodynamique $\overline{G}(T, p, M)$ pour ce système, et un raisonnement phénoménologique montre que celui-ci est de la forme

$$\overline{G}(T, p, M) = G_0(T, p) + \alpha(T, p) \frac{M^2}{2} + \beta(T, p) \frac{M^4}{4}.$$

1. La température étant imposée, quelle est l'équation donnant M à l'équilibre?
2. Que dire du signe de β ? Montrer que α change de signe à la température T_c . Donner les valeurs de M correspondant à un équilibre stable.
3. En prenant la forme la plus simple pour α , déduire de ce qui précède la forme de M au voisinage de T_c . On supposera β constante. Quel est le potentiel thermodynamique dépendant des seules variables T et p ? En déduire le comportement de sa capacité calorifique C_p au voisinage de la température de Curie. Conclusions?