

Etude thermodynamique d'un sel paramagnétique.

Une masse donnée de matériau paramagnétique, porté à une température T , occupe un volume V invariable. En présence d'un champ magnétique B il acquiert un moment magnétique $\mathcal{M} = \mathcal{M}(T, B)$ et se comporte comme un système divariant. Lors d'une transformation quasistatique, le système reçoit un travail magnétique $\delta W_B = B d\mathcal{M}$, et un transfert thermique

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_{\mathcal{M}} dT + \ell d\mathcal{M} \text{ en variables } (T, \mathcal{M}) \\ \delta Q &= C_B dT + k dB \text{ en variables } (T, B)\end{aligned}$$

1 Généralités sur les coefficients calorimétriques

1. On suppose que le système subit une transformation quasistatique faisant varier l'entropie, la température, le moment dipolaire magnétique ... Ecrire la différentielle de l'énergie interne en variables $(T, \mathcal{M})$. Quelles relations obtient-on du fait que l'énergie est une fonction d'état ?

La relation s'écrit $dU = \delta W_B + \delta Q = C_{\mathcal{M}} dT + (\ell + B) d\mathcal{M}$. Puisque l'énergie interne est une fonction d'état, dU est la différentielle d'une fonction (différentielle totale exacte). On a donc l'égalité des dérivées croisées

$$\left(\frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = \left(\frac{\partial (\ell + B)}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}}$$

2. Quelle est alors la différentielle de l'entropie en variables $(T, \mathcal{M})$? Quelles relations obtient-on du fait que l'entropie est une fonction d'état ?

Lors d'une transformation quasistatique on a l'égalité $\delta Q = T dS$ à tout moment. On a donc

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_{\mathcal{M}} \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} d\mathcal{M}$$

L'entropie étant une fonction d'état, on a la relation

$$\left(\frac{\partial (C_{\mathcal{M}}/T)}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = \left(\frac{1}{T} \frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = \left(\frac{\partial (\ell/T)}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}}$$

3. En déduire que

$$\ell = -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} \text{ et } \left(\frac{\partial C_{\mathcal{M}}}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{M}}$$

Il suffit de combiner les relations précédentes qui font toutes deux apparaître $\partial_{\mathcal{M}} C_{\mathcal{M}}$

4. Quelles sont les fonctions thermodynamiques $\mathcal{F}(T, \mathcal{M})$ et $\mathcal{G}(T, B)$ dont les variables naturelles sont $(T, \mathcal{M})$ et (T, B) ? Exprimer les différentielles $d\mathcal{F}(T, \mathcal{M})$ et $d\mathcal{G}(T, B)$.

L'énergie libre est $\mathcal{F}(T, \mathcal{M}) = U - TS$. Dont la différentielle s'écrit

$$d\mathcal{F} = dU - T dS - S dT = T dS + B d\mathcal{M} - T dS - S dT = -S dT + B d\mathcal{M}$$

L'enthalpie libre L'énergie libre est $\mathcal{G}(T, B) = \mathcal{F} - \mathcal{M}B = U - TS - \mathcal{M}B$ dont la différentielle s'écrit $d\mathcal{G} = -S dT - \mathcal{M} dB$.

5. En déduire (par une seconde méthode plus rapide) le résultat

$$\ell = -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}}$$

D'après la définition de l'entropie on a

$$\ell/T = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}} \right)_T$$

Comme l'énergie libre est une fonction d'état on a en plus

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}} \right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}}$$

On retrouve donc directement le résultat.

6. Exprimer la différentielle du moment dipolaire $\mathcal{M}(T, B)$.
En déduire la relation (analogue à la relation de Meyer)

$$C_B - C_{\mathcal{M}} = -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_B$$

C_B et $C_{\mathcal{M}}$ apparaissent dans la définition des échanges de chaleur. La différentielle étant unique, il suffit d'exprimer la première égalité en remplaçant $d\mathcal{M}$ par son expression en fonction de dT et dB . On a en effet :

$$d\mathcal{M} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right)_T dB.$$

On en déduit

$$\delta Q = C_{\mathcal{M}} dT + \ell d\mathcal{M} = C_{\mathcal{M}} dT + \ell \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_B dT + \ell \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} \right)_T dB$$

qui permet d'obtenir l'analogue de la relation de Meyer.

Remarque : à partir de la fonction $\mathcal{G}(T, B)$, il serait possible de montrer que l'on a :

$$k = T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_B \text{ et } \left(\frac{\partial C_B}{\partial B} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 \mathcal{M}}{\partial T^2} \right)_B$$

2 Désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique

On suppose que le matériau satisfait à la loi de Curie $\mathcal{M} = N\alpha \frac{B}{T}$ avec α une constante positive et N le nombre de particules. On suppose de plus que la capacité calorifique à aimantation nulle est constante et est égale à $C_0 = 3Nk_B$ (avec k_B la constante de Boltzman).

1. Calculer $U(T, \mathcal{M})$, et montrer que la capacité calorifique $C_{\mathcal{M}}$ se confond avec sa valeur à aimantation nulle.

On a $B = \mathcal{M}T/N\alpha$ ce qui donne $\ell = -B$. La différentielle de l'énergie interne s'écrit $dU(T, \mathcal{M}) = C_{\mathcal{M}} dT$, ce qui montre que la capacité calorifique à aimantation constante ne dépend que de la température (elle s'identifie à celle à aimantation nulle C_0). Avec les hypothèses, on a donc $U(T, \mathcal{M}) = U_0 + C_0 T$

2. Montrer que C_B ne se confond pas avec la capacité thermique "ordinaire" $C_0 = 3Nk$ mesurée à aimantation nulle.

La relation de Meyer donne

$$C_B - C_M = -T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

dont on déduit

$$C_B = C_0 - B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = C_0 + N\alpha \frac{B^2}{T^2} = C_0 + \frac{1}{N\alpha} M^2$$

La capacité calorifique à champ constant change lorsqu'on varie T car l'aimantation varie donc le matériau reçoit du travail de la part de l'extérieur. Ce n'est pas le cas lorsqu'on maintient l'aimantation constante en changeant la température.

3. Calculer l'expression de dS en variables (T, M) , et montrer qu'une désaimantation isentropique conduit à un refroidissement.

La différentielle de l'entropie s'écrit

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_0 \frac{dT}{T} - \frac{B}{T} dM = 3Nk_B \frac{dT}{T} - \frac{1}{2N\alpha} dM^2$$

Si on désaimante le matériau de manière isentropique on a $dM^2 < 0$, le matériau subit une variation de température négative.

4. Partant d'un état caractérisé par les valeurs (M_0, T_0) , on désaimante le matériau de manière adiabatique réversible. Exprimer alors la température finale T_1 en fonction de α , B_0 , T_0 et de la constante de Boltzmann k_B .

Pour une transformation adiabatique réversible on a

$$3Nk_B \frac{dT}{T} = \frac{1}{2N\alpha} dM^2$$

On a alors

$$3Nk_B \log \frac{T_1}{T_0} = \frac{1}{2N\alpha} (M_1^2 - M_0^2)$$

3 Magnétostriction

En fait, le moment dipolaire du matériau satisfait à l'équation d'état $M = N\alpha \frac{B}{T} (1 + \beta P)$ avec $\beta > 0$.

1. Donner l'expression de la différentielle de la fonction caractéristique $\mathcal{G}(T, P, B)$ et montrer que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,B}$$

On tient compte des variations du volume. L'enthalpie libre L'énergie libre est $\mathcal{G}(T, B) = U - TS + PV - MB$ dont la différentielle s'écrit $d\mathcal{G} = -SdT + VdP - MdB$. Cette fonction est une fonction d'état dont on tire l'égalité (des dérivées croisées)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,B}$$

2. Partant d'une situation pour laquelle le champ magnétique est initialement nul, on augmente B de manière quasistatique jusqu'à la valeur B_0 en maintenant constantes pression et température. Montrer que le matériau se contracte, et que l'on a

$$\Delta V = -N\alpha\beta \frac{B_0^2}{2T}$$

On intègre la différentielle

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{T,P} dB + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{B,P} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,B} dP$$

du volume à T et P constant, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{V_i}^{V_f} dV = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{T,P} dB \\ \Delta V &= -\frac{N\alpha}{T} \int_{B_i}^{B_f} B dB = -\frac{N\alpha B_0^2}{2T} \end{aligned}$$

qui montre que le matériau subit une contraction lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur.

4 Enthalpie libre du sel paramagnétique

On suppose à nouveau que le moment dipolaire suit la loi de Curie $\mathcal{M} = N\alpha B/T$.

1. Rappeler l'expression de la différentielle $d\mathcal{G}$ lorsqu'on suppose que le nombre d'atomes N peut varier.

On a $d\mathcal{G} = -SdT - \mathcal{M}dB + \mu dN$, avec μ le potentiel chimique.

2. Justifier que la fonction $\mathcal{G}(T, B, N)$ satisfait à la relation d'Euler $\mathcal{G}(T, B, N) = N\mu(T, B)$, et écrire la relation de Gibbs-Duhem.

Cette fonction thermodynamique ne dépend que d'un paramètre extensif. Elle lui est donc proportionnelle. Lors d'une transformation $N \rightarrow \lambda N$, on a par extensivité $\mathcal{G}(T, B, \lambda N) = \lambda \mathcal{G}(T, B, N)$. En prenant $\lambda = 1/N$; on a alors $\mathcal{G}(T, B, N) = N\mathcal{G}(T, B, 1)$. Par définition de $\mu = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N}$, on a $\mu(T, B) = \mathcal{G}(T, B, 1)$. En outre, potentiel chimique ne dépend pas de N .

3. En déduire que l'on a $\mathcal{G}(T, B, N) = -N\alpha \frac{B^2}{2T} + Ng_0(T)$ où Ng_0 est l'enthalpie libre du système en champ nul. De la différentielle de la fonction $\mathcal{G}$, on tire l'égalité

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial B} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial N} \right)_{T,B} = -\frac{\alpha B}{T}$$

On intègre cette relation à T et N constant pour obtenir $\mu(T, B) = \mu(T, 0) - \frac{\alpha B^2}{2T}$, qui

donne la relation $\mathcal{G}(T, B, N) = -N\alpha \frac{B^2}{2T} + Ng_0(T)$ avec $g_0(T) = \mu(T, 0)$.

4. A partir de la relation de Gibbs-Duhem, montrer que l'on a :

$$Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = Ud\left(\frac{1}{T}\right) - \mathcal{M}d\left(\frac{B}{T}\right)$$

On calcule

$$Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{Nd\mu}{T} + N\mu d\left(\frac{1}{T}\right)$$

qui font apparaître $Nd\mu = -SdT - \mathcal{M}dB$ et $N\mu = U - TS - \mathcal{M}B$. En remplaçant, les termes proportionnels à S disparaissent et il reste

$$N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = U d\frac{1}{T} - \mathcal{M} \left(\frac{dB}{T} + B d\left(\frac{1}{T}\right) \right)$$

soit

$$N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = U d\left(\frac{1}{T}\right) - \mathcal{M} d\left(\frac{B}{T}\right)$$

5. Notant $\mu_0 = \mu(T_0, \mathcal{M}/N = 0)$, montrer que l'on a $\frac{\mu}{T} = \frac{\mu_0}{T_0} - 3k_B \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\mathcal{M}}{N}\right)^2$

Pour le corps considéré, on a $U = 3Nk_B T$ et $\mathcal{M} = N\alpha B/T$. Si on remplace B/T et que l'on divise par N , on a :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 3k_B T d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\mathcal{M}}{\alpha N} d\left(\frac{\mathcal{M}}{N}\right)$$

qui se réécrit

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -3k_B d \log T - \frac{1}{2\alpha} d\left(\frac{\mathcal{M}}{N}\right)^2$$

Ici N est fixe. On peut intégrer cette relation entre l'état $(\mu_0, T_0, \mathcal{M}/N = 0)$ et l'état $(\mu, T, \mathcal{M}/N)$. On obtient alors l'expression : $\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} = -3k_B \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\mathcal{M}}{N}\right)^2$

6. En déduire que $\mathcal{G}(T, B, N) = N \frac{T}{T_0} \mu_0 - 3Nk_B T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - N \frac{\alpha}{2T} B^2$

Avec la définition de $\mathcal{G}(T, B, N) = N\mu$ le résultat est immédiat.

Remarque : il est rare que l'on puisse exprimer totalement le potentiel chimique (ou l'enthalpie libre) pour avoir son expression en fonction de tous les paramètres d'état.

C'est relativement inutile en pratique et une description $\mathcal{G}(T, B, N) = -N\alpha \frac{B^2}{2T} + N g_0(T)$ est suffisante pour aborder les transitions de phase sous réserve que l'on ait une courbe expérimentale décrivant l'équilibre des phases. Cette approche sera utilisée pour aborder la transition métal/supraconducteur.