

Thermodynamique 2

I.

APPLICATIONS DU 1ER ET 2ND PRINCIPES

QUELQUES QUESTIONS.

1. Comment définir l'équilibre thermodynamique d'un système ?
2. Qu'est-ce qu'une transformation quasi-statique ? Qu'appelle-t-on transformation réversible/irréversible ? Donner des facteurs d'irréversibilité.
3. Donner la loi de Laplace pour un gaz parfait et rappeler ses conditions d'application.
4. Dans une centrale nucléaire délivrant une puissance électrique $P = 1$ GW, la température du cœur est $T_{\text{cœur}} = 330^\circ\text{C}$. Quel rendement maximal pourrait-on envisager ? En pratique, il est de l'ordre de 33%. Calculer la puissance thermique perdue. Quels genres de cycles sont généralement utilisés pour les centrales ? Pourquoi ?

I. COMPRESSION ADIABATIQUE D'UN GAZ PARFAIT

Un cylindre calorifugé vertical de hauteur L et de section S , fermé par un piston de masse m_0 , contient un gaz parfait. On note γ le rapport C_p/C_v des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant. La température initiale du gaz est T_0 . Afin de simplifier les calculs, on suppose dans toute la suite que le cylindre est placé dans le vide.

1. On lâche brutalement une masse m sur le piston. Dénombrer le nombre d'inconnues du problème et proposer les équations qui permettent de poser le problème.
2. On introduit les rapports adimensionnés $x = m/m_0$, $\eta = \Delta L/L$ et $\theta = T_1/T_0$. Exprimer, en fonction de x , γ et L , l'enfoncement ΔL du piston et la température finale T_1 .

3. Calculer et commenter la variation d'entropie du gaz au cours de cette transformation.

4. Mêmes questions en supposant que la masse m est ajoutée progressivement, par exemple en versant lentement du sable sur le piston. On comparera notamment la variation d'entropie à celle lors d'une détente de Joule-Gay Lussac quasi-statique.

5. Comparer les deux résultats. Étudier en particulier les limites $x \gg 1$ et $x \ll 1$.

II. ÉLECTROSTRICTION

On considère un condensateur plan, d'épaisseur e , entièrement plongé dans un diélectrique liquide isotrope, de permittivité relative ϵ_r dépendant *a priori* de la pression p et de la température T . Un générateur impose une tension ϕ aux bornes du condensateur, et un piston permet d'exercer sur le diélectrique liquide une pression déterminée. On prend comme système l'ensemble constitué du condensateur et du diélectrique. On notera C_0 la capacité du condensateur placé dans le vide.

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.
2. Quelles sont les variables "naturelles" du système ? Exprimer la différentielle de la fonction thermodynamique G adaptée aux variables (T, p, ϕ) . Pourquoi ce choix ?
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, montrer que celui-ci se contracte quand le condensateur se charge. Calculer la variation relative de volume lorsque la tension imposée par le générateur passe de 0 à ϕ_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.

II. TRANSITIONS DE PHASES

QUELQUES QUESTIONS.

1. Donner différents exemples de transitions de phase.
2. Comment définir ce qu'est une transition de phase ? Qu'est-ce que l'ordre d'une transition de phase ? Qu'est-ce qu'un paramètre d'ordre ?

I. TRANSITION LIQUIDE-VAPEUR D'UN FLUIDE DE VAN DER WAALS

Le but de cet exercice est de montrer que l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals 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. Rappeler graphiquement la forme des isothermes d'un fluide de Van der Waals, en particulier pour des températures inférieures à la température critique T_c . On rappelle que la stabilité implique $\chi_T = -(1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$. Pour une température $T_0 < T_c$ fixée, montrer alors 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.

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 (G, p) .

3. On note E le point d'intersection des deux branches stables dans ce diagramme. Discuter l'évolution d'un mélange pour $p < p_E$ et pour $p > p_E$. À quelle condition les deux phases 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.

4. 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. Quels arcs des diagrammes (G, p) et (p, V) rendent compte de cet état métastable? Même question pour les retards à la liquéfaction. Déterminer alors quels sont les arcs métastables sur le diagramme de Clapeyron. Proposer des exemples d'applications.

II. EXPOSANTS CRITIQUES DE LA TRANSITION LIQUIDE-VAPEUR

On va s'intéresser aux exposants critiques qui caractérisent le comportement d'un fluide au voisinage de son point critique (P_c, V_c, T_c) . Définissons ces exposants par :

- α tel que $C_V \propto |T - T_c|^{-\alpha}$.
- β par $\rho_l(T) - \rho_v(T) \propto (T_c - T)^\beta$ pour T légèrement inférieur à T_c où ρ_l et ρ_v sont les masses volumiques du liquide et de la vapeur.
- La compressibilité isotherme est $\chi_T(T, V) = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$. Pour $T > T_c$, définissons γ par $\chi_T(T, V = V_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$.
- L'exposant δ est défini par $|\rho - \rho_c| \propto |P - P_c|^{1/\delta}$ quand $T = T_c$, où ρ est la masse volumique.

1. Le tableau suivant récapitule les valeurs d'exposants critiques obtenus expérimentalement pour la transition liquide-vapeur, ainsi que ceux obtenus pour différentes théories. Commenter ces valeurs.

Exposant	Données expérimentales	Modèle d'Ising 3D	Théorie de champ moyen
α	0—0,14	0,12	0
β	0,32—0,39	0,31	1/2
δ	4—5	5	3
γ	1,3—1,4	1,25	1

2. Il est aussi possible de calculer les exposants critiques dans le cadre d'un gaz de Van der Waals. À votre avis, quels résultats obtiendrait-on ?

III. MODÈLE DE LANDAU DES TRANSITIONS DE PHASE

Expérimentalement, on observe qu'en l'absence de champ magnétique extérieur \vec{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 \vec{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.

Note : en général, les cristaux ferromagnétiques sont organisés en domaines (de Weiss) de taille mésoscopique, possédant chacun une aimantation non nulle mais dont la direction de l'aimantation peut varier d'un domaine à l'autre en champ nul, pouvant résulter en une aimantation moyenne globale nulle. Dans ce qui suit, on considère toujours l'aimantation d'un domaine unique.

1. Tracer l'allure de la magnétisation d'un ferromagnétique en champ nul en fonction de la température. On introduira la température critique T_c . Tracer un graphe similaire correspondant à la transition liquide-vapeur au voisinage du point critique.

2. Ces transitions de phase sont-elles du premier ou second ordre ?

On désire étudier plus en détail le comportement du modèle pour T proche de T_c . On considère la fonction $\bar{G}(T, \vec{M}, p)$ (en champ magnétique nul) qui est l'enthalpie libre qu'aurait le système si son aimantation était fixée à la valeur \vec{M} . Il conviendra par la suite de chercher, à T, p fixées, la valeur \vec{M}_{eq} de l'aimantation à l'équilibre.

3. On cherche à écrire un développement de \bar{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 \bar{G} ne dépend que de M (et pas de sa direction).

On l'écrit alors sous la forme :

$$\bar{G}(T, M) = G_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + \dots \quad (1)$$

Note : toutes ces fonctions dépendent aussi implicitement de la pression, mais on ne s'intéresse pas à cette dépendance.

4. 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).

5. Comment est modifié G en présence d'un champ magnétique B ? Définir et calculer la susceptibilité magnétique χ en champ nul.

Expérimentalement, pour $T > T_c$, la susceptibilité magnétique χ vérifie la loi de Curie-Weiss: $\chi \propto \frac{1}{(T-T_c)}$.

6. 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 .

7. Retrouver 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.

8. Lors d'une transition de phase du deuxième ordre, au voisinage du point critique, les systèmes physiques ont des comportements universels en lois de puissances caractérisés par des exposants, dits critiques. Calculer les exposants critiques suivants de ce modèle:

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

9. La valeur expérimentale de β est proche de 0,35. Commenter.

IV. REFROIDISSEMENT PAR ÉVAPORATION

En pompant la vapeur au dessus de l'hélium ^4He initialement en ébullition sous $p = 1 \text{ bar}$ à $T_i = 4,7 \text{ K}$ on peut descendre jusqu'à une température de l'ordre du Kelvin, mais le procédé s'avère inefficace pour descendre jusqu'au dixième de Kelvin. On cherche à rendre compte de ces observations.

Pour décrire les mélanges diphasés liquide-vapeur d'hélium ^4He pour des températures comprises entre 0,1 K et 5 K, on adopte le modèle suivant :

- la chaleur latente molaire de vaporisation $L_v = 80 \text{ J.mol}^{-1}$ est indépendante de la température
- la capacité thermique molaire $C_m = 4,0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ de l'hélium liquide est indépendante de la température
- l'hélium vapeur est assimilé à un gaz parfait
- on néglige le volume molaire de la phase liquide $V_{m,L}$ devant celui de la phase gaz $V_{m,V}$

1. Le récipient contenant de l'hélium liquide est calorifugé. On pompe à l'instant t la vapeur d'hélium au-dessus de n moles d'hélium liquide à température T de manière quasi-statique. Lorsque $|dn| = -dn$ moles d'hélium liquide passent dans la phase vapeur à l'instant $t + dt$, la température varie de dT et la pression de dp et on assimile l'évolution des n moles d'hélium initialement liquide à une détente isenthalpique, suivie de l'élimination par une pompe isotherme de la quasi-totalité de la phase vapeur qui se forme.

1.1. Pourquoi le pompage de la vapeur entraîne la formation de davantage de vapeur? Pourquoi cela refroidit-il l'hélium liquide restant? Donner d'autres exemples de refroidissement par évaporation.

1.2. Calculer la variation d'enthalpie dH entre t et $t + dt$ du système constitué des n moles d'hélium liquide à t . On pourra le séparer en deux sous-systèmes. En déduire l'équation : $L_v dn = C_m n dT$.

1.3. En déduire le nombre de moles d'hélium consommé lorsqu'on veut refroidir une mole d'hélium de T_i à T_f par ce procédé. Calculer les pertes en hélium pour $T_f = 0,7 \text{ K}$ puis pour $T'_f = 0,1 \text{ K}$. Ce calcul permet-il de comprendre pourquoi le procédé est inutilisable pour atteindre T'_f ?

2. Le débit volumique de la pompe D_v est constant par construction.

2.1. Montrer que la pression de vapeur saturante peut se mettre sous la forme :

$$p_v(T) = p_0 \exp\left(-\frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Avec $p_0 = 1 \text{ bar}$ et $T_0 = 4,7 \text{ K}$.

2.2. En déduire l'expression du volume molaire de l'hélium gazeux au-dessus de l'hélium liquide en fonction de p_0 , T_0 , L_v , R et T . Montrer que $V_m(T)$ passe par un minimum pour une température T_m que l'on exprimera en fonction des constantes du problème.

2.3. Soit τ (resp. τ') la durée nécessaire pour évacuer 0,01 mole d'hélium gazeux à la température $T_f = 0,7 \text{ K}$ (resp. $T'_f = 0,1 \text{ K}$). Calculer le rapport τ'/τ et conclure.

3. En physique des atomes froids, on cherche à piéger des atomes de sorte à ce qu'ils soient le plus froid possible pour obtenir un gaz dégénéré manifestant des propriétés quantiques. Comment réaliser un refroidissement de type évaporatif sur un nuage d'atomes piégés ? Quelle autre contrainte faut-il satisfaire pour que se manifestent les propriétés quantiques ? Quel type de propriétés observe-t-on dans ce domaine ?