

Corrigé - DM 2
Thermodynamique du froid

I - Refroidissement des supraconducteurs

A - Refroidissement progressif d'un supraconducteur

1. La loi de Fourier s'écrit $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad}(T)$
 $W \cdot m^{-2}$ \uparrow \leftarrow x

Donc λ s'exprime en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

Et la loi de Newton s'écrit $j_{par} = h(T - T_0)$

Donc h s'exprime en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

À une dimension, en coordonnées sphériques, on peut écrire le bilan d'énergie d'une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q = 0 \quad (\text{le solide est indéformable})$$

De plus $\delta Q = \underbrace{(4\pi r^2 j_{th}(r))}_{\substack{\text{flux thermique entrant} \\ \text{en } r}} - 4\pi (r+dr)^2 j_{th}(r+dr) dt$

$$= -4\pi \times dr \times \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_{th}(r,t)) \times dt$$

Et : $dU = \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\substack{\text{volume de la coquille} \\ \text{sphérique}}} \times \rho \times c_p \times (T(t+dt, r) - T(t, r)) = dt \frac{\partial T}{\partial t}$

On a donc : $4\pi r^2 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dr dt = -4\pi dr dt \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_{th}(r,t))$

On encore : $\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_{th}(r,t))$

Par la loi de Fourier, et en utilisant le gradient en coordonnées sphériques : $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad } T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r$

On conclut ainsi que $\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$

Ce qui correspond bien à l'équation de diffusion (1) en coordonnées sphériques.

2. On définit $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ (en $m^2 \cdot s^{-1}$).

On peut considérer la température dans le matériau comme uniforme si le temps caractéristique de diffusion $\tau = \frac{R^2}{D_{th}}$ est court

devant Δt soit : $\Delta t \gg \frac{R^2}{D_{th}}$

3. $C_{th} = \frac{4}{3} \pi R^3 \times \rho \times c_p$
volume de la boule

Le flux s'échappant de la boule est donné par :

$$\Phi_{par} = \oint_{r=R} \vec{j} \cdot d\vec{S} = 4\pi R^2 j_{par} = 4\pi R^2 k (T_b(t) - T_{solide})$$

Par définition de la résistance thermique :

$$R_{th} = \frac{T_b - T_{solide}}{\Phi_{par}} = \frac{1}{4\pi R^2 k}$$

4. Puisqu'il n'y a pas de convection dans le liquide, les transferts thermiques sont conductifs et satisfont l'équation de diffusion :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

On néglige la capacité thermique c_p donc : $\lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$

D'où : $r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = c$ (c) On écrit la continuité du

flux thermique en $r=R$: $j_{th}(r=R^+) = j_{par}$

Soit : $-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} (r=R) = k (T_{solide} - T_b)$ Ainsi :

$$r^2 \frac{\partial T_f}{\partial r} = - \frac{kR^2}{\lambda} (T_{\text{solide}} - T_x(t)) = T_f(r=R) \quad \text{par définition}$$

D'où l'existence d'une constante (en fonction de r), $C(t)$, telle que :

$$T_f(r,t) = C(t) + \frac{kR^2}{\lambda r} (T_{\text{solide}} - T_x(t))$$

On prend $r \rightarrow \infty$, on doit avoir $T_f \rightarrow T_0$, donc $C(t) = T_0$.

Et pour $r = R$:

$$T_x(t) = T_0 + \frac{kR}{\lambda} (T_{\text{solide}} - T_x(t))$$

Donc :

$$T_{\text{solide}} - T_x(t) = \frac{\lambda}{kR} (T_x(t) - T_0)$$

Et :

$$T_f(r,t) = T_0 + \frac{R}{r} (T_x(t) - T_0)$$

5. En principe la résistance thermique est définie en régime permanent. Mais ici la capacité thermique du fluide est négligeable, donc sa diffusivité thermique $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ est très grande et le temps caractéristique de diffusion $\tau = \frac{R^2}{D_{th}}$ est très faible : on peut considérer que les variations de $T_x(t)$ sont lentes devant le temps caractéristique de diffusion. On a alors un flux thermique à travers le fluide :

$$\begin{aligned} \Phi &= 4\pi R^2 \times \left(-\lambda \frac{\partial T_f}{\partial r} (r=R) \right) \\ &= 4\pi R^2 \lambda \times \frac{R}{R^2} (T_x(t) - T_0) \\ &= 4\pi R \lambda (T_x(t) - T_0) \end{aligned}$$

D'où :

$$R_{th} = \frac{T_x - T_0}{\Phi} = \frac{1}{4\pi R \lambda}$$

6. Le flux thermique s'échappant de la boule solide est :

$$\Phi_{\text{tot}} = \frac{T_{\text{solide}} - T_0}{R_{\text{th}} + R_{\text{ch}}} \quad \left. \vphantom{\frac{T_{\text{solide}} - T_0}{R_{\text{th}} + R_{\text{ch}}}} \right\} \text{résistances en série}$$

Soit :
$$\Phi_{\text{tot}} = \frac{T(t) - T_0}{\frac{1}{4\pi R^2 k} + \frac{1}{4\pi R \lambda}} \approx 4\pi R^2 k (T(t) - T_0) \text{ car } \lambda \gg Rk$$

Or le premier principe appliqué à la boule pendant dt donne :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q = -\Phi_{\text{tot}} \cdot dt$$

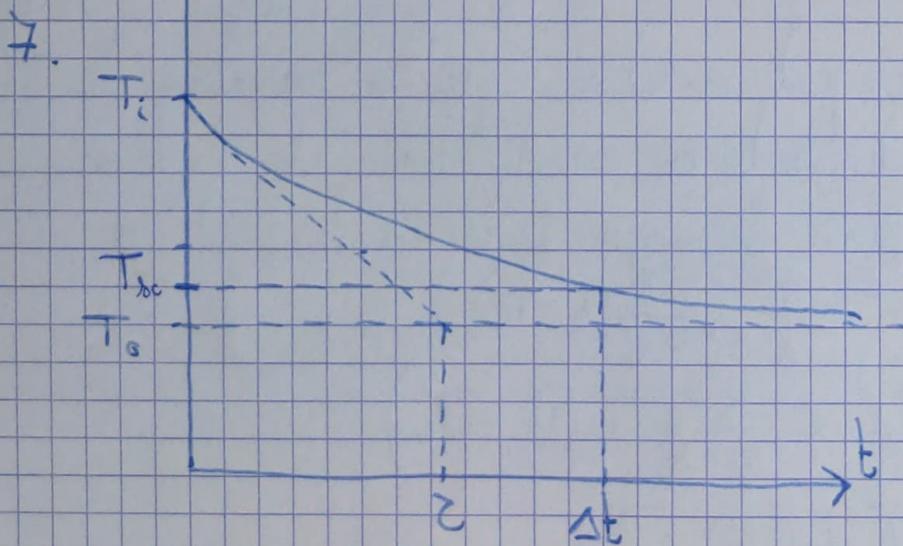
$= 0$ (boule indéformable)

Et $dU = C_p (T(t+dt) - T(t)) = C_p \frac{dT}{dt} dt$

Donc :
$$C_p \frac{dT}{dt} = -\Phi_{\text{tot}} = (T_0 - T(t)) \times 4\pi R^2 k$$

Mais $C_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho c_p$ donc :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_0}{\tau} \quad \text{où } \tau = \frac{R \rho c_p}{3k}$$



On a
$$T(t) = T_0 + (T_i - T_0) e^{-t/\tau}$$

$$T_{\infty} = T_0 + (T_i - T_0) e^{-\Delta t/\tau}$$

Donc:
$$\Delta t = \tau \ln \left(\frac{T_i - T_0}{T_{sc} - T_0} \right)$$

Au-delà de cet instant on a $T < T_{sc}$ et le matériau est supraconducteur.

B - Refroidissement stationnaire d'un fil supraconducteur

8. Soit $\Sigma(r)$ le cylindre de hauteur h et de rayon r , on lui applique le premier principe pendant dt :

$$dU = \underbrace{U(t+dt) - U(t)}_{=0 \text{ (stationnaire)}} = \underbrace{\delta W + \delta Q}_{=0 \text{ (indéformable)}} = \delta Q$$

Or: $\delta Q = (P_{em}(r) - P_x(r)) dt$

où $P_{em}(r) = f_m \times \pi r^2 H$ est la puissance électromagnétique produite dans le cylindre. Alors:

$$P_x(r) = P_{em}(r) = f_m \times \pi r^2 H$$

9. On a: $P_x(r) = \oint_{\Sigma(r)} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = 2\pi r H \times j_{th}(r)$

D'où:
$$j_{th}(r) = \frac{1}{2} f_m r$$

10. On écrit la continuité de j_{th} en $r = R$:

$$\frac{1}{2} f_m R = k_r (T_s - T_0)$$

D'où:
$$T_s = T_0 + \frac{f_m R}{2k_r}$$

11. La température est maximale au centre du fil, pour le montrer on applique la loi de Fourier:

$$f_{th}(r) = -\lambda \frac{dT}{dr} = \frac{1}{2} \rho_w r^2 \quad \text{donc} \quad \frac{dT}{dr} = -\frac{\rho_w r^2}{2\lambda}$$

$$\text{et } T(r) = T(r=0) - \frac{\rho_w r^2}{4\lambda} = T_{\max} - \frac{\rho_w r^2}{4\lambda}$$

$$\text{On prend } r = R: \quad T_R = T_{\max} - \frac{\rho_w R^2}{4\lambda}$$

En combinant avec le résultat de Q10 on obtient:

$$T_{\max} = T_0 + \frac{\rho_w R}{2k} + \frac{\rho_w R^2}{4\lambda}$$

Le phénomène de quench se produit si $T_{\max} \geq T_{sc}$ soit

$$\rho_w \geq \rho_{\max} \quad \text{où} \quad \rho_{\max} = \frac{T_{sc} - T_0}{\frac{R}{2k} + \frac{R^2}{4\lambda}} = \frac{4k\lambda(T_{sc} - T_0)}{R(2\lambda + kR)}$$

II - Réfrigérateur à détente de gaz

A - Thermodynamique des gaz parfaits

12. Pour un système indépendant en contact avec un thermostat à T et à l'équilibre, la probabilité de se trouver dans un état d'énergie E est proportionnelle à $e^{-\beta E}$.

$$13. \quad \bar{E} = \sum_j E_j \times P(E_j) \quad \text{avec} \quad P(E_j) = K \times e^{-\beta E_j}$$

On utilise la condition de normalisation $\sum_j P(E_j) = 1$

pour trouver la constante K : $K \times Z(\beta) = 1$ donc $K = \frac{1}{Z(\beta)}$

$$\text{D'où: } \bar{E} = \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \times \frac{1}{Z(\beta)} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

$$\text{Ainsi: } U(\beta) = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

14. La variance est donnée par:

$$\sigma_e^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$= \sum_i \epsilon_i^2 \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z(\beta)} - \left(\frac{1}{Z(\beta)} \frac{dZ}{d\beta} \right)^2$$

De plus: $U = \sum_{k=1}^N \underbrace{E(k)}_{\text{énergie de la particule } k}$ et les particules sont

indépendantes donc les variances s'ajoutent: $\text{Var}(U) = N \text{Var}(E)$

Soit $\sigma_U = \sqrt{N} \times \sigma_E$ et

$$\boxed{\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_E}{E}}$$

Les fluctuations relatives diminuent comme $1/\sqrt{N}$ et sont donc négligeables pour un grand nombre de particules.

15. dq est sans unité (c'est un nombre d'états) donc

$[g(E)] = \frac{1}{[dE]}$ et $g(E)$ est homogène à l'inverse d'une énergie, elle s'exprime en J^{-1} .

16. On suppose le récipient cubique de côté L et on étudie le

comportement quantique des particules confinées: le récipient se comporte comme un puits infini selon chaque direction

($\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$). La fonction d'onde doit satisfaire l'équation

de Schrödinger stationnaire:

$$\Psi(M,t) = \Psi(M) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad \text{où} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi = E \Psi(M)$$

On suppose $\Psi(M) = \Psi_x(x) \Psi_y(y) \Psi_z(z)$ alors:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\Psi_x''(x)}{\Psi_x(x)} + \frac{\Psi_y''(y)}{\Psi_y(y)} + \frac{\Psi_z''(z)}{\Psi_z(z)} \right) = E.$$

question
14
programme

Chaque des termes ne dépend que de variables différentes donc ils sont tous constants et: $E = E_x + E_y + E_z$

avec $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi''(x)}{\psi(x)} = E_x$ (etc... pour y et z)

Où encore: $\psi''(x) + \left(\frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar}\right)^2 \psi(x) = 0$

Soit $\psi(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar} x + \phi_0\right)$

Or ψ est continue en $x=0$ et $x=L$; $\psi(x=0) = \psi(x=L) = 0$

On s'intéresse au cas $A \neq 0$, alors il doit exister un entier

n_x tel que: $\frac{\sqrt{2mE_x}}{\hbar} \times L = n_x \pi$

D'où: $E_x = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$ de même pour E_y et E_z ,

ainsi $E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$.

On cherche le nombre de combinaisons d'entiers $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$ tels que $E \in [E, E+dE]$. En notant $N = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$

on remarque qu'il faut que: $N_E \leq N \leq N_E + dN$

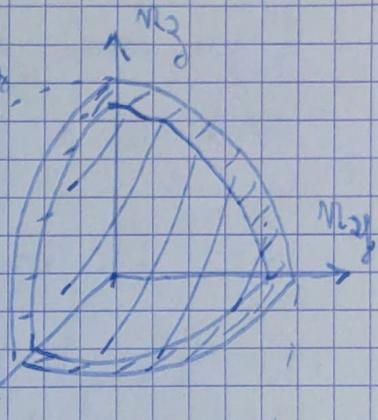
où $N_E \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = E$ et $(N_E + dN) \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = E + dE$
 $\approx N_E^2 + 2N_E dN$

On en déduit que: $N_E = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{2mE}$

et $dN = dE \times \frac{1}{2N_E} \times \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE$

Si $dN \gg 1$ (ce qui est le cas pour l'approximation continue)

on peut supposer que le nombre de combinaisons correspond au volume de la portion de coquille sphérique ci-contre, de rayon $N\epsilon$, et d'épaisseur dN :



$$\begin{aligned}
 g(\epsilon) d\epsilon &\approx 4\pi (N\epsilon)^2 dN \times \frac{1}{g} \\
 &\approx \frac{1}{2} \times \frac{L^2}{\pi^2 \hbar^2} 2m\epsilon \times \frac{1}{2\pi \hbar} \sqrt{2m} d\epsilon \\
 &\approx \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \\
 &\approx Q \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad \text{avec} \quad Q = \frac{V (2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3}
 \end{aligned}$$

On obtient bien $g(\epsilon) = Q \sqrt{\epsilon}$

Rq: la question étant hors programme, on pourrait se permettre ici de refaire le calcul du cours à une dimension.

17. Alors: $Z(\beta) = \int_0^{\infty} Q \sqrt{\epsilon} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon$ $\alpha = \beta \epsilon$
 $d\epsilon = k_B T dx$

$$= Q \times (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx$$

Soit $Z(\beta) = A Q (k_B T)^{3/2} = A Q \beta^{-3/2}$

18. On a $U = - \frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = - N \frac{d(\ln Z)}{d\beta}$

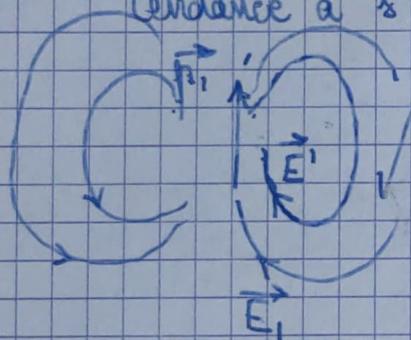
$$= \frac{3}{2} N \frac{d \ln \beta}{d\beta} \quad \text{soit} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T$$

On retrouve un résultat correspondant au théorème d'équipartition de l'énergie, pour un gaz parfait diatomique.

il y a deux degrés de liberté supplémentaires correspondant à la rotation de la molécule et $U = \frac{5}{2} R T$.

B - Le modèle de Van der Waals

19. Il s'agit d'interactions de Van der Waals entre dipôles électrostatiques. Le moment dipolaire des atomes/molécules du gaz va avoir tendance à s'aligner et à créer une interaction attractive:



$$E_p = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1$$

R: champ créé par le dipôle

\vec{p}_1 va s'aligner avec \vec{E}_2 et réciproquement

donc l'énergie potentielle sera négative et $\alpha > 0$.

20. On a $dN = 4\pi r^2 dr \times n^*$
 volume de la coquille sphérique entre r et $r+dr$

Ces molécules contribuent à une énergie d'interaction:

$$dE_1 = E_p(r) \times dN = - \frac{4\pi n^* \alpha}{r^4} dr$$

$$Et: \overline{E}_1 = \int_{2r_0}^{\infty} dE_1 = - 4\pi n^* \alpha \int_{2r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^4} = - \frac{4\pi n^* \alpha}{3 \times (2r_0)^3}$$

Soit:

$$\boxed{\overline{E}_1 = - \frac{\pi n^* \alpha}{6 r_0^3}}$$

on démarre l'intégrale à $2r_0$ car c'est la distance minimale pour un atome.

21. L'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique et potentielle microscopique; cette dernière étant:

$$\overline{E}_p = N \times \overline{E}_1 = - \frac{\pi n^* N \alpha}{6 r_0^3} = - \frac{N^2}{V} \times \frac{\pi \alpha}{6 r_0^3}$$

On trouve alors bien $U = \frac{N k_B}{\gamma-1} T - \frac{N^2 a}{V}$ où $a = \frac{\pi \alpha}{6 \lambda_0^3}$

22. L'entropie ne peut qu'augmenter avec la température donc $c > 0$.

23. On a, en utilisant l'expression de U :

$$dU = \frac{N k_B}{\gamma-1} dT + \frac{N^2 a}{V^2} dV$$

De plus:

$$dS = N k_B \left(c \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V-u} \right) \text{ soit:}$$

$$dT = \frac{T}{N k_B c} dS - \frac{T}{c(V-u)} dV$$

$$\text{Et donc: } dU = \frac{N k_B}{\gamma-1} \left[\frac{T}{N k_B c} dS - \frac{T}{c(V-u)} dV \right] + \frac{N^2 a}{V^2} dV$$

$$= \frac{T}{(\gamma-1)c} dS - \left(\frac{N k_B T}{(\gamma-1)c(V-u)} - \frac{N^2 a}{V^2} \right) dV$$

Par unicité de la différentielle totale exacte:

$$\frac{T}{(\gamma-1)c} = T \quad \text{donc} \quad c = \frac{1}{\gamma-1}$$

$$\text{Et: } \left[P = \frac{N k_B T}{V-u} - \frac{N^2 a}{V^2} \right] \text{ est l'équation d'état.}$$

On voit deux différences par rapport à l'équation du gaz parfait habituelle $P = \frac{N k_B T}{V}$:

- * V est remplacé par $V-u$: une partie du volume n'est pas disponible car "utilisée" par les atomes/molécules déjà présents
- * la pression est réduite par le terme $-\frac{N^2 a}{V^2}$, lié aux interactions attractives entre molécules

C - Refroidissement par détente adiabatique

$$24. H = U + P \cdot V = \frac{RT}{\gamma - 1} - \frac{A}{V} + \frac{RTV}{V - B} - \frac{A}{V}$$

$$\text{On } \frac{V}{V - B} = \frac{1}{1 - \frac{B}{V}} \approx 1 + \frac{B}{V} \text{ à l'ordre 1 en } B.$$

$$\text{D'où } H = RT \left[\frac{1}{\gamma - 1} + 1 \right] - \frac{2A}{V} + \frac{RTB}{V}$$

On note $C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$ la capacité thermique molaire à pression constante, et on a:

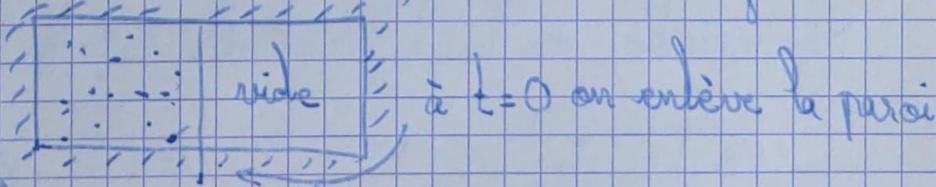
$$\frac{2A}{V} - \frac{RTB}{V} = \frac{2AT}{V} \left(\frac{1}{T} - \frac{B}{2A} \right) = KP \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right)$$

$$\text{avec } K = \frac{2AT}{PV} = \frac{2AT}{RT} = \boxed{\frac{2A}{R}}$$

à l'ordre 1 en A

$$\text{On trouve bien } H = C_p T - KP \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right)$$

25. Il s'agit d'une détente de Joule, c'est une transformation irréversible:



On aura conservation de H donc comme la pression va diminuer, la température va diminuer, à condition que

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} > 0 \text{ soit } \boxed{T < T_c}$$

$$\text{On a } T_c = \frac{2A}{BR} \Rightarrow \begin{cases} T_c(\text{H}_2) = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{8 \times 3 \cdot 10^{-5}} \sim 200 \text{ K} \\ T_c(\text{N}_2) = \frac{3 \cdot 10^{-1}}{8 \times 4 \cdot 10^{-5}} \sim 1000 \text{ K} \end{cases}$$

Cette condition est satisfaite pour N_2 mais pas pour H_2 qui va se réchauffer.