

Réfrigérateur à détente de gaz

Les premières études des propriétés des systèmes physiques à très basses températures, et en particulier la découverte de la supraconductivité, ont été faites en utilisant des réfrigérateurs à détente de gaz, à la suite des travaux des néerlandais VAN DER WAALS et KAMERLINGH ONNES. Les parties **II.A** (étude statistique des gaz parfaits), **II.B** (modèle énergétique de VAN DER WAALS) et **II.C** (refroidissement par détente) sont indépendantes.

*On n'oubliera pas que le modèle utilisé pour la description thermodynamique des fluides n'est pas le même : modèle des gaz parfaits dans la partie **II.A** et modèle avec interactions entre molécules dans la suite.*

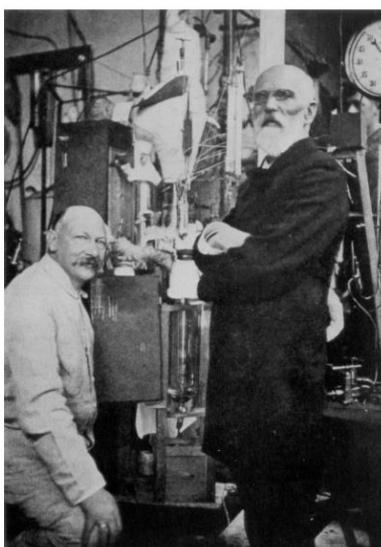


FIGURE 4 – KAMERLINGH ONNES (à gauche) et VAN DER WAALS (à droite) photographiés devant la machine à liquéfier l'hélium, laboratoire de l'Université de Leiden, 1908

II.A Thermodynamique des gaz parfaits

On étudie ici un système thermodynamique formé de N particules réparties sur p niveaux d'énergie ε_j ($j = 1, 2, \dots, p$) non dégénérés. Le système est maintenu à température constante T par contact avec un thermostat et on notera $\beta = 1/k_B T$.

- – 12. Rappeler la loi statistique de BOLTZMANN. On notera $Z(\beta) = \sum_{j=1}^p \exp(-\beta\varepsilon_j)$.
- – 13. Exprimer l'énergie moyenne $\bar{\varepsilon}$ d'une des N particules du milieu en fonction de $Z(\beta)$ et sa dérivée.
En déduire l'expression de l'énergie interne $U(\beta)$ du système.
- – 14. Montrer qu'on peut exprimer, en fonction d'une somme (qu'on ne cherchera surtout pas à calculer), l'écart-type σ_ε associé à la moyenne $\bar{\varepsilon}$.
Quel est l'écart-type σ_U associé? Que peut-on en en déduire?

Les états possibles du système étant très nombreux, les sommes exprimant $Z(\beta)$ et donc $U(\beta)$ explicitées ci-dessus sont remplacées par des intégrales : le nombre dg d'états distincts correspondant à un intervalle d'énergie $d\varepsilon$ s'exprime alors sous la forme $dg = q(\varepsilon)d\varepsilon$ où $q(\varepsilon)$ est la *densité d'états*, on adoptera l'expression $Z(\beta) = \int q(\varepsilon) \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$ où l'intégrale est étendue à toutes les valeurs possibles de l'énergie ε .

- – 15. Préciser l'unité (ou la dimension) de la densité d'états $q(\varepsilon)$.

On étudie maintenant les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait monoatomique formé de N atomes identiques, décrits dans le cadre de la mécanique classique : un atome de masse m a pour vecteur position $\vec{r}(t)$ et pour vitesse $\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}}{dt}$ relativement au référentiel d'étude, supposé galiléen et lié au récipient fixe, de volume V , qui contient ce gaz. L'énergie des molécules est purement cinétique donc $0 \leq \varepsilon < +\infty$.

- – ~~16. Montrer que~~ $q(\varepsilon)$ est proportionnel à $\sqrt{\varepsilon}$. *Pour la suite, on pourra poser $q(\varepsilon) = Q\sqrt{\varepsilon}$ sans préciser la constante Q . Question hors programme, on admettra le résultat.*
- – 17. En déduire l'expression de $Z(\beta)$ en fonction de β , Q et de l'intégrale $A = \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx$ (il est aussi inutile de calculer A).
- – 18. Déterminer enfin l'énergie interne U du gaz, en fonction de N et β ; commenter le résultat obtenu et proposer une généralisation dans le cas d'un gaz parfait diatomique.

II.B Le modèle de Van der Waals

On peut raffiner le modèle du gaz parfait en considérant maintenant le modèle d'un fluide \mathcal{F} constitué de molécules assimilées à des sphères de rayon r_0 en interactions : l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est attractive, ne dépend que de la distance r entre leurs centres et s'écrit $\varepsilon_p = -\frac{\alpha}{r^6}$ où $r > 2r_0$ et α est une constante. Le volume total occupé par le fluide est V , la température T et l'énergie cinétique moyenne du gaz sera notée $\bar{E}_c = \frac{Nk_B}{\gamma - 1}T$.

- – 19. Quelle est la nature des interactions décrites ici ?

Quel est le signe de α ?

Pour le calcul de l'interaction entre une molécule donnée de centre O (à l'origine des coordonnées) et le reste du gaz, on admet que les $N - 1$ autres molécules sont réparties uniformément en fonction de la distance r avec une densité particulière $n^* = \frac{N}{V}$ uniforme pour $r > 2r_0$ (voir la figure 5).

- – 20. Quel est le nombre (moyen) dN de molécules dont le centre est situé à une distance de O comprise entre r et $r + dr$?

En calculant une intégrale, déduire l'énergie potentielle d'interaction moyenne $\bar{\varepsilon}_1$ de la molécule centrée sur O avec toutes les autres. On pourra considérer que $V \gg r_0^3$ pour évaluer les bornes d'intégration.

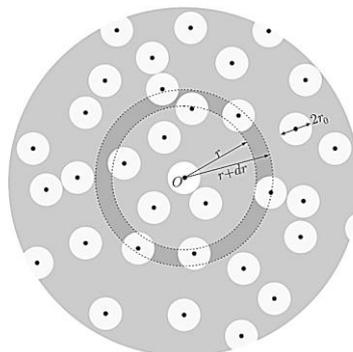


FIGURE 5 – Interaction d'une molécule avec le reste du gaz

□ – 21. En déduire l'expression de l'énergie interne du fluide \mathcal{F} se met sous la forme

$$U = \frac{Nk_B}{\gamma - 1}T - \frac{N^2a}{V}$$

dans laquelle on exprimera la constante a en fonction de α et r_0 .

Un modèle un peu plus élaboré de physique statistique permet également d'obtenir l'entropie de la même quantité de fluide \mathcal{F} , elle s'écrit :

$$S = S_0 + k_B N \ln \frac{T^c(V - u)}{T_0^c(V_0 - u)}$$

où l'exposant c ainsi que S_0 , T_0 , V_0 sont des constantes et $u = N\frac{4}{3}\pi(2r_0)^3$.

□ – 22. Justifier physiquement le signe de c .

Pour toute évolution infinitésimale d'un système fluide de température T et à la pression P , on indique la relation $dU = T dS - P dV$ entre les variations dU , dS et dV de l'énergie interne, de l'entropie et du volume.

□ – 23. En déduire c en fonction de γ ainsi que l'équation d'état $P = P(T, V, N)$ du fluide \mathcal{F} . Commenter.

II.C Refroidissement par détente adiabatique

Dans cette dernière partie les grandeurs thermodynamiques utilisées sont toujours les mêmes que dans les parties précédentes mais elle s'entendent pour une mole de fluide.

On étudie les évolutions d'un fluide \mathcal{F} caractérisé par l'énergie interne molaire (admise) :

$$U = \frac{RT}{\gamma - 1} - \frac{A}{V}$$

et par l'équation d'état molaire (également admise) :

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = RT$$

où A et B sont des constantes strictement positives (leurs valeurs numériques pour N_2 et H_2 figurent en fin d'énoncé) et $\gamma > 1$. Enfin, le modèle constitue une correction par rapport au modèle du gaz parfait ; en particulier, on se limitera partout aux corrections du premier ordre en fonction des constantes A et B .

□ – 24. Montrer que l'enthalpie molaire $H(T, P)$ du fluide s'écrit $H = C_P T - KP \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)$ où $RT_r = \frac{2A}{B}$ et $C_P > 0$ et $K > 0$ sont des constantes que l'on exprimera en fonction des données.

□ – 25. Comment nomme-t-on la détente adiabatique et isenthalpique d'un fluide ?

La transformation ainsi décrite est-elle réversible ?

À quelle condition une détente de ce type permet-elle un refroidissement ?

Faire l'application numérique pour N_2 et conclure.

Données

Données numériques

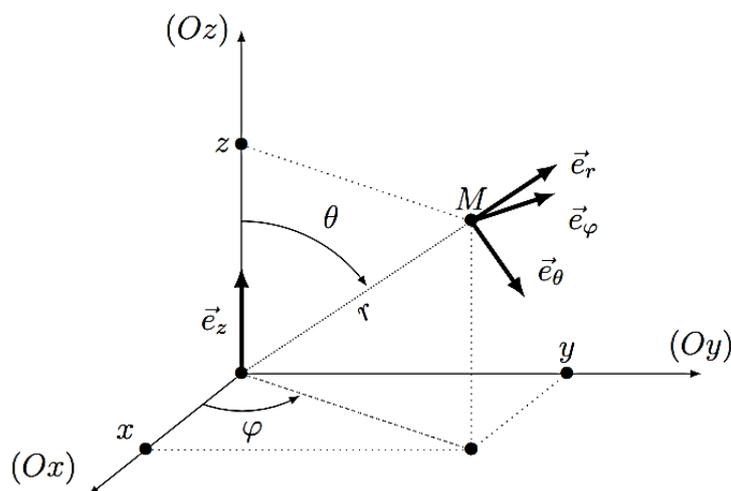
Grandeur	Notation	Valeur numérique
Constante d'Avogadro	\mathcal{N}_A	$6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante molaire des gaz parfaits	R	$8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Coefficients de l'équation de van der Waals

Pour le diazote N_2	Pour le dihydrogène H_2
$A = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ SI}$ $B = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ SI}$	$A = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ SI}$ $B = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ SI}$

Repérage sphérique d'un point M

Le point M de coordonnées cartésiennes (x,y,z) peut aussi être repéré par ses coordonnées sphériques r , θ et φ rappelées sur le schéma ci-après :



Formulaire en coordonnées sphériques

Gradient :

$$\vec{\text{grad}} f = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \hat{u}_\varphi$$

Laplacien scalaire :

$$\Delta f = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right]$$