

TD n°III : Les Transitions de phase

♥ Exercice 10 : Quelques questions sur les transitions de phase

Avec ce troisième TD nous attaquons l'étude d'un pan vaste et complexe de la physique qui a trait à de multiples domaines et occupe encore, pour certains systèmes, nombre de chercheurs aujourd'hui. L'objectif de ce TD est de se pencher d'abord sur la transition la plus fameuse en thermodynamique : la transition liquide-vapeur ; que nous étudions d'abord de manière assez fondamentale puis en « applications » au niveau prépa. Enfin nous terminons par l'étude d'un modèle universel pour les transitions de phase du second ordre : le modèle de Landau. Pour se lancer, quelques questions d'ordre général.

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

Exercice 11 : Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Pour un gaz parfait, que se passe-t-il si on fait tendre la température (par exemple) vers 0 K ? Quel ingrédient manque-t-il au modèle pour décrire la transition de phase ?

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).

2. 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 $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T > 0$. Montrer que pour un certain intervalle de pression, et dans un certain domaine de température, le fluide de Van der Waals 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. Repérer ces deux états sur le graphe.

3. En considérant les dérivées partielles successives de l'enthalpie libre par rap-

port 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) .

Indication : Démontrer que $(\partial G / \partial V)_T = V$ et $(\partial^2 G / \partial p^2)_T = -\chi_T V$ puis réfléchissez, pour le tracer, aux différentes pentes, à la convexité de chaque morceau de courbe et à la position relative de certains points particuliers.

4. 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 ?

5. Montrer que p_E est caractérisée par l'égalité des aires comprises entre la courbe de l'isobare $p = p_E$ et celle de l'isotherme.

Indication : N'hésitez pas à admettre ce résultat pour avancer

6. 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.

Exercice 12 : Compression d'un mélange air - vapeur d'eau

On enferme dans un cylindre droit de section $S = 100 \text{ cm}^2$ un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau. Ce cylindre est fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable ; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat de température $T_0 = 330 \text{ K}$. Dans tous l'exercice le volume massique de l'eau liquide est négligé devant celui de la vapeur.

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est $2P_0 = 2 \text{ bar}$ et la hauteur initiale du cylindre est $h_0 = 20 \text{ cm}$. On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale $P_1 = 3P_0 = 3 \text{ bar}$.

1. Rappeler les noms des six changements d'état possible d'un corps pur (pour s'échauffer et voir si vous avez de bons restes de cinquième...).

2. Expliquer qu'il y a forcément un équilibre liquide-vapeur pour l'eau à l'état final.
Indication : Si vous ne voyez pas pourquoi, prenez cela comme un fait et continuer !

3. Déterminer les pressions partielles de l'air $P_{a,1}$ et de l'eau $P_{e,1}$ dans l'état final.

4. Déterminer la hauteur h_1 du cylindre.

5. A l'état final, quelle proportion de l'eau totale se trouve sous forme vapeur?

6. Quelle aura été la variation d'énergie interne ΔU du contenu du cylindre lors de l'évolution envisagée?

Données: enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{vap}H = 2250 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Exercice 13 : 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 (en fait proportionnelle au champ magnétique). 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 - Vous étudierez tout cela en détail dans les cours et TD de physique du solide

★ 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 $\bar{G}(T, \vec{M}, P)$ (à 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 que ce développement 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.

Exercice 14 : Solidification de l'Hélium 3 liquide Probablement pas corrigé en classe

L'Hélium 3 possède une propriété remarquable à basse température : l'entropie de la phase liquide est inférieure à celle de la phase solide au-dessous de $T_0 = 0,3 \text{ K}$ (ceci provient de l'existence d'interactions entre les moments magnétiques nucléaires). On supposera que l'entropie molaire de la phase solide provient uniquement du désordre associé aux spins nucléaires et s'écrit $S_s = R \ln(2)$; elle est donc indépendante de la température. Par ailleurs, on admettra que l'entropie molaire de la phase liquide varie linéairement avec T : $S_l = \alpha RT$ avec $\alpha = \frac{\ln(2)}{0,3} \text{ K}^{-1}$ de sorte que, pour $T = T_0$, $S_l = S_s$. Pour $T < T_0$, les diagrammes $P(V)$ ont l'allure habituelle, avec un palier de fusion.

♥ 1. Démontrer la formule de Clapeyron :

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{L_f(T)}{T\Delta V}$$

où $L_f(T)$ est la chaleur latente (préférez la formule enthalpie de changement d'état, mais la dénomination chaleur latente est encore beaucoup utilisée) molaire de fusion et $\Delta V = V_l - V_s$ est la différence des volumes molaires des phases liquide et solide. $P_s(T)$ est la pression d'équilibre de solidification.

2. Calculer $L_f(T)$ au-dessous de T_0 . Préciser le sens des échanges de chaleur au cours de la fusion et de la solidification. Tracer la courbe $L_f(T)$ pour $0 < T < T_0$. Déterminer la température T_m correspondant au minimum de $L_f(T)$ et calculer la chaleur latente molaire correspondante.

3. Établir l'expression de la pression de solidification $P_s(T)$ en fonction de T et de $\Delta V = V_l - V_s$. On a $\Delta V > 0$ et l'on suppose que ΔV est indépendant de T . Sachant que $P_s(T_0) = 28,8 \text{ atm}$ et $\Delta V = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la pression de solidification à $T = 0 \text{ K}$. Tracer l'allure de la courbe $P_s(T)$.

4. On envisage une compression adiabatique réversible à partir d'un état initial A, où la température est $T_A < T_0$ et où ^3He est entièrement liquide, à un état final B, à la température $T_B < T_A$ où une fraction molaire x de ^3He a été solidifiée. Déterminer x en fonction de T_A et T_B et représenter $x(T_B)$ pour $T_A = 0,2 \text{ K}$.

TD n°IV : Machines thermiques

L'étude des machines thermiques revêt un intérêt à la fois pratique et historique puisqu'elles ont été essentielles à toute l'industrie du XXIème siècle et que c'est par elles qu'est née la thermodynamique dans la première moitié du XIXème (pour père, le premier bateau à vapeur date de 1776, la première liaison transatlantique de 1838; la première locomotive à vapeur, elle, date de 1804).

ATTENTION! Vous prendrez soin de TOUJOURS orienter les flux (travail, transfert thermique, ...) de sorte qu'ils soient positifs lorsque le fluide de la machine reçoit effectivement de l'énergie.

♥ Exercice 15 : Généralités sur les machines thermiques

Comme toute étude thermodynamique, l'étude des machines thermiques demande de commencer par quelques définitions :

1. Définir une transformation cyclique, machine thermique et source de chaleur.
2. Appliquer les deux principes de la thermodynamique à une machine thermique quelconque sur une durée d'un cycle.
3. Que nous apprennent ces principes dans le cas d'une machine thermique fonctionnant au contact d'une unique source de chaleur?
4. Qu'apprend-t-on de ces principes dans le cas d'une machine purement thermique entre deux sources ($W = 0$)?

♥ 5. Fonctionnement des moteurs thermiques.

- a. Définir la notion de moteur thermique.
- b. Quelles contraintes sont imposées par les principes de la thermodynamique au fonctionnement d'un moteur thermique?

Indication : Il faudra avoir à la fois $Q > 0$ donc $\oint dQ > 0$ (premier pp) mais aussi $\oint \frac{dQ}{T_{ext}} \leq 0$ (deuxième pp)... C'est pas gagné!

6. On s'intéresse maintenant aux moteurs dithermes. On illustre l'étude sur une machine particulière, la machine de Carnot, mais l'étude est bien sûr généralisable à toute machine équivalente.

- a. Définir le cycle de Carnot et le représenter dans les plans (T, S) et (V, p) .
- b. Définir de manière générale le rendement d'un moteur et exprimer celui de la machine de Carnot en fonctionnement moteur en fonction des températures du problème. Vous devriez, au passage, avoir démontré le théorème de Carnot (1824) :

- Parmi tous les moteurs pouvant fonctionner entre deux sources données, ceux qui opèrent suivant un cycle de Carnot obtiennent le plus grand rendement :

$$\eta \leq \eta^{rev}$$

- Le rendement d'un moteur qui opère suivant un cycle de Carnot est indépendant de la nature de l'agent qui le constitue et ne dépend que des températures T_C et T_F des deux sources de chaleur :

$$\eta^{rev} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

7. Soit deux sources de chaleurs de températures différentes. Quel travail peut-on espérer en tirer au maximum?

Exercice 16 : Machine thermique à trois pseudo-sources

On dispose de trois pseudo-sources de même capacité thermique finie C . L'ensemble de ces trois sources est isolé de l'extérieur et leur température respective sont notées $T_1(t)$, $T_2(t)$ et $T_3(t)$ et valent respectivement, à l'instant initial, T_{10} , T_{20} et T_{30} . On suppose T_{10} plus petite que les deux autres.

On envisage de porter l'une de ces trois sources, disons la source numéro 3, à la température la plus élevée possible.

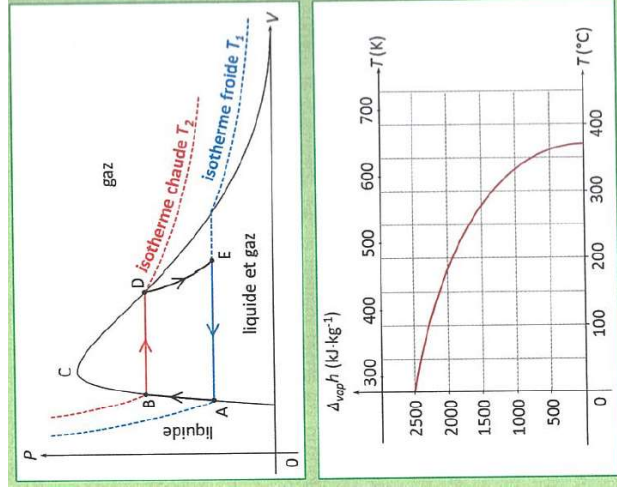
1. En n'utilisant que ces trois sources de chaleur (c'est-à-dire sans apport extérieur de travail), quelle machine pouvez-vous mettre en place pour réaliser cela?

Indication : Avec deux sources vous pouvez créer du travail, et avec deux autres alimentées par un travail extérieur vous pouvez inverser le sens du transfert thermique... a-t-on vraiment besoin de quatre sources différentes?

2. Écrire les bilans globaux d'énergie et d'entropie pendant dt . Commenter.
3. En déduire deux équations vérifiées par $T_1(t)$, $T_2(t)$ et $T_3(t)$.
4. Pourquoi la température de la source choisie ne peut-elle augmenter sans cesse?
5. En déduire T_{max} et les températures finales des deux autres sources. Faire l'application numérique avec $T_{10} = T_0$, $T_{20} = 3T_0$ et $T_{30} = 3T_0$.

Exercice 17 : Cycle d'une machine à vapeur

Une machine à vapeur fait décrire à une masse d'eau $m = 1,00 \text{ kg}$ un cycle moteur au cours duquel celle-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur. Le cycle de transformation ABDE est présenté ci-contre dans le diagramme de Clapeyron, sur lequel figurent également les courbes isothermes aux températures $T_1 = 375 \text{ K}$ et $T_2 = 500 \text{ K}$. La transformation DE est une détente adiabatique réversible. L'eau liquide est assimilée à une phase condensée idéale de capacité calorifique massique $c = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$. L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est donnée par le diagramme associé.



1. Préciser l'état physique de l'eau aux quatre points du cycle. Caractériser alors les différentes transformations. Quelle simplification le modèle de la phase condensée idéale apporte-t-il à l'évolution AB?

2. Identifier les deux étapes où le fluide reçoit effectivement de la chaleur. Déterminer le transfert thermique associé à ces étapes.

3. Exprimer la variation d'entropie de chaque étape du système, en utilisant lorsque cela est nécessaire le titre en vapeur x_V du système. Déterminer alors la valeur prise par x_V au point où le fluide est diphasé.

4. Exprimer la chaleur reçue sur les deux dernières étapes du cycle.

5. Définir et calculer le rendement de ce cycle. Comparer à la valeur d'un cycle idéal de Carnot et expliquer l'origine de la différence.

Exercice 18 : Procédé Linde-Hampson pour la liquéfaction du diazote

La figure 3 représente le schéma de principe du procédé. L'azote gazeux entre dans le compresseur dans l'état 1 ($P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 293 \text{ K}$) ; il y subit une compression isotherme réversible qui l'amène à l'état 2. Il est alors refroidi à pression constante dans l'échangeur avant d'être détendu jusqu'à la pression atmosphérique dans le détendeur. L'azote liquide est extrait du séparateur ; la vapeur sèche d'azote (état 6) est utilisée pour refroidir l'azote dans l'échangeur ; on admettra que cette vapeur est ramenée à l'état 1 à la sortie de l'échangeur.

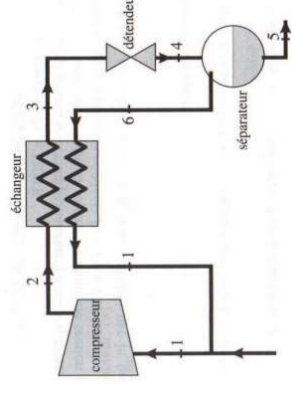


FIGURE 3 – Schéma de principe du procédé Linde-Hampson

L'étude de ce procédé de liquéfaction sera effectuée en utilisant les propriétés thermodynamiques réelles lues sur le diagramme ($\ln(P)$, h) fourni figure suivante. Sur ce diagramme les températures sont en $^\circ\text{C}$, les volumes massiques en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$, les entropies massiques en $\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Dans tout le problème on négligera les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. On étudie le fonctionnement de l'installation en régime stationnaire.

1. Énoncer et démontrer l'expression des premier et deuxième principes de la thermodynamique dans le cas d'un système ouvert en écoulement stationnaire.

2. On admet que la compression de l'azote s'effectue de façon isotherme réversible de l'état 1 jusqu'à l'état 2 ($P_2 = 200 \text{ bar}$). Déterminer le transfert thermique massique q_c et le travail massique utile w_c reçus par le gaz dans le compresseur.

La transformation qui s'effectue dans le détendeur fait passer l'azote de 200 bar à 1,0 bar et le détendeur ne comporte pas de partie mobile. Le détendeur, le séparateur, l'échangeur et tous les circuits de liaison sont supposés parfaitement calorifugés.

3. Montrer que la température T_3 doit être inférieur à une température T_{max} , que l'on évaluera numériquement, si on veut obtenir un mélange liquide-vapeur dans l'état 4. Placer les points 5 et 6 sur le diagramme.

4. Dans l'échangeur thermique, les fluides s'écoulant en sens inverse dans les deux conduites échangent du transfert thermique entre eux. Il n'y pas de pièce mobile et l'échangeur est parfaitement calorifugé. On note D_m le débit massique dans la conduite 2-3 et D'_m celui dans la conduite 6-1. On note Φ la puissance thermique passant de la conduite 2-3 à la conduite 6-1. Déduire de ces propriétés une relation entre les débits massiques D_m et D'_m et les enthalpies massiques des états 1, 2, 3 et 6.

5. On note y la fraction massique d'azote liquide dans l'état 4. Montrer que

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$$

Calculer numériquement y puis h_3 et h_4 . Placer les points 3 et 4 sur le diagramme.

6. Calculer le travail de compression dépensé par kilogramme d'azote liquide produit. En déduire la puissance du compresseur si on produit 50 kg d'azote liquide par heure.

