
Physique pour les chimistes - Thermodynamique

- Duffait : *CAPES de sciences physiques*, Bréal
- Petitet-Gosgnach : *Concevoir et réaliser des expériences de physique*, de Boeck. Le chapitre 6 contient pas mal d'idée d'illustration intéressantes pour vos leçons, pas forcément faisables avec un matériel léger et peu de temps, mais qui valent le coup d'être présentées.
- Quaranta : *Dictionnaire de Physique expérimentale*, tome II, thermodynamique
- Callen : *Thermodynamics*, le livre de référence pour comprendre la thermodynamique.

Les expériences présentées dans ce TP peuvent être utiles, directement ou de manière adaptée, aux leçons portant sur la thermodynamique à l'équilibre et plus particulièrement pour les leçons *Transferts thermiques* et *Irréversibilité* mais aussi *Mesures et contrôle* ou *Régimes transitoires*.

Dans ce TP, il faudra faire attention au temps (la thermo, c'est lent !) et bien lire le polycopié pour préparer les différents éléments en avance s'il le faut (par exemple s'il faut faire bouillir de l'eau...). Les parties 2 et 3 contiennent les expériences les plus importantes, la partie 1 contient des expériences également intéressantes et la dernière partie ne contient pas d'expériences mais aborde la notion de thermométrie.

I) Calorimétrie

La calorimétrie est l'étude et la mesure des transferts thermiques et des constantes thermodynamiques associées (capacité thermique, enthalpie de changement d'état, etc.). Les expériences de calorimétrie permettront de mettre en évidence les transferts thermiques, d'illustrer les principes de la thermodynamique et surtout d'apporter des mesures quantitatives à vos leçons de thermodynamique. Ces expériences consistent à utiliser un calorimètre qui isole son contenu du monde extérieur et dans lequel on peut suivre les variations de température aisément.

1) Valeur en eau du calorimètre

Un calorimètre est un appareil permettant de faire les mesures calorimétriques. Dans l'idéal, un calorimètre a des parois parfaitement calorifugées : il n'y a pas d'échange de chaleur entre le calorimètre et l'extérieur. On se placera dans cette hypothèse, valide tant que le temps de l'expérience sera suffisamment faible pour que les pertes d'énergie soient négligeables. En effet, les parois du vase dewar du calorimètre sont métallisées pour limiter les échanges par rayonnement et entre les parois internes et externes il y a un quasi vide d'air qui limite fortement conduction et convection. Evidemment, il y aura toujours des pertes, notamment via le couvercle, c'est pourquoi il ne faut jamais attendre trop longtemps lors des mesures de température.

En revanche, il peut y avoir des transferts thermiques entre le calorimètre et son contenu : pour en tenir compte dans les expériences, on va devoir mesurer la valeur en eau μ du calorimètre, correspondant à la masse d'eau dont la capacité thermique équivaut à la capacité thermique du calorimètre C_{calor} .

On a ainsi $\mu c_{\text{eau}} = C_{\text{calor}}$ avec c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau qui vaut environ $4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Expérience : Mettre une masse d'eau m_1 à la température ambiante T_1 dans le calorimètre et attendre l'équilibre thermique avec le calorimètre. Ensuite, on prépare une masse m_2 d'eau (choisir $m_2 \approx 2m_1$) à la température T_2 (choisir $T_2 \approx T_1 + 10^\circ\text{C}$) mesurées toutes deux après le chauffage et homogénéisation de la température. Après l'ajout dans le calorimètre, homogénéiser le mélange en l'agitant et attendre l'équilibre thermique. Mesurer la température T_f .

On peut montrer en utilisant le premier principe (bon exercice) que l'on a :

$$\mu = \frac{m_1(T_1 - T_f) + m_2(T_2 - T_f)}{T_f - T_1}$$

En déduire alors la valeur en eau du calorimètre (vérifier sa cohérence si une valeur est donnée par le constructeur). Quelle devrait être la température finale si la valeur en eau du calorimètre était nulle ?

2) Mesure d'une capacité thermique (méthode des mélanges)

On peut maintenant utiliser le calorimètre pour faire des mesures. On se propose ici de mesurer la capacité thermique du cuivre solide. (D'autres expériences peuvent être réalisées, comme la mesure de la chaleur latente de fusion de la glace ou d'autres capacités thermiques)

Expérience : Préparer comme avant une masse m_{eau} d'eau, suffisante pour y plonger le morceau de cuivre mais pas trop grande non plus, à température ambiante T_1 placée dans le calorimètre. Prendre un morceau de cuivre (que l'on peut tenir avec une corde qui sera négligée dans les calculs) de masse M . On le plonge ensuite dans un bain à température T_2 (typiquement autour de 40°C , pas trop élevée pour éviter des chocs thermiques avec le vase Dewar, fragile) suffisamment longtemps pour qu'il ait atteint la température recherchée.

On place alors très doucement, sans le lâcher, le morceau de cuivre chauffé dans le calorimètre, puis on attend que l'équilibre thermique soit atteint et on mesure la température T_f .

On peut montrer de nouveau, en utilisant le premier principe, en supposant toutes les capacités thermiques indépendantes de la température dans le domaine d'étude, que l'on a :

$$C_{\text{plomb}} = (\mu + m_{\text{eau}})c_{\text{eau}} \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_f}$$

En déduire la capacité thermique du morceau de cuivre considéré, avec les incertitudes.

On pourra répéter l'expérience pour améliorer les incertitudes.

Exprimer la capacité thermique obtenue en capacité thermique molaire ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la comparer aux valeurs trouvées dans les tables. On pourra également comparer à la loi de Dulong et Petit : pour la plupart des solides, pour des températures usuelles, on a $C_{\text{mol}} = 3R$ avec R la constante des gaz parfaits.

D'autres protocoles peuvent être retrouvés dans le Duffait avec des compléments intéressants (section calorimétrie).

II) Changements d'états de corps purs

Le changement d'état d'un corps pur est une transition entre deux états différents de ce corps. On se limitera ici au passage entre phase liquide et phase gazeuse mais d'autres expériences avec de la glace peuvent éventuellement être réalisées.

1) Isothermes du SF₆

On rappelle sur la figure 1 l'allure des isothermes dans le diagramme de Clapeyron (pression, volume massique) pour un fluide simple. Vous disposez aussi de modèles en plâtre qui montrent la surface tridimensionnelle (P, V, T).

Un dispositif expérimental (cf. Fig. 2) vous permet de mesurer ces isothermes et de mettre en évidence la transition liquide-vapeur pour un fluide inerte (hexafluorure de soufre, SF₆). Il est constitué d'une éprouvette de verre graduée, verticale, contenant ce fluide, que l'on comprime à l'aide d'un joint de mercure en tournant un volant.

Expérience : On mesure le volume de SF₆ en relevant la position du ménisque du mercure sous le SF₆, par rapport aux graduations en mL de l'éprouvette. La pression imposée est lue en bar sur un manomètre incorporé. **La pression maximale à ne pas dépasser est de 50 bars.** L'éprouvette est

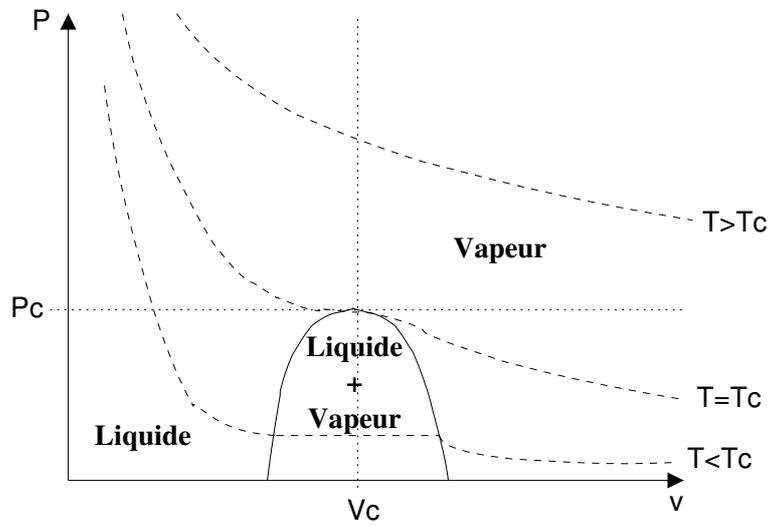


FIG. 1 – Diagramme (P,v) d'un corps pur

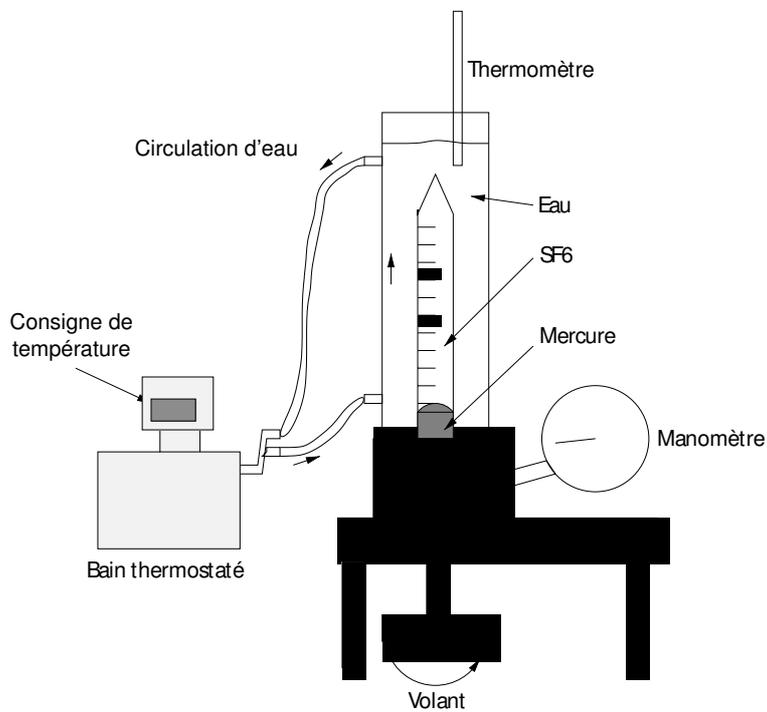


FIG. 2 – Dispositif expérimental

elle-même contenue dans une contre-cuve en plexiglas, à travers laquelle on fait passer une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. Par mesure de sécurité, il est indispensable lorsqu'on comprime le SF₆, que l'éprouvette soit entièrement recouverte d'eau. On impose la température par le bain thermostaté, dont la pompe permet de faire circuler l'eau à la température désirée dans la contre-cuve (consulter la notice). Il faut néanmoins un certain temps pour que l'éprouvette soit à la température de l'eau. La température est lue en degrés Celsius sur le bain thermostaté et contrôlée sur un thermomètre au sommet de la contre-cuve. On fixe une température de consigne au bain thermostaté, puis on fait varier progressivement la pression et on relève le volume de SF₆. Un temps de mise à l'équilibre, difficile à estimer et variable, est parfois nécessaire. Essayer de faire des variations de faible amplitude et progressives. À partir d'une pression assez élevée, on observe la formation d'une interface liquide-vapeur, qui correspond à un palier de pression, c'est à dire une variation de volume à pression constante, par modification des proportions respectives de liquide et de gaz. On réitère l'opération pour plusieurs température comprises entre la température ambiante et 50°C. Le point critique du SF₆ a pour coordonnées $T_c = 45^\circ\text{C}$ et $P_c = 38\text{ bar}$.

On peut ainsi tracer les isothermes du SF₆ dans le diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ et **caractériser une transition de phase du premier ordre**. On pourra aussi tracer les courbes de rosée et d'ébullition.

Note : cette expérience n'est pas vraiment à placer en leçon mais est cependant utile pour l'écrit car il s'agit d'un grand classique.

2) Mise en évidence de l'énergie mise en jeu

Un changement d'état s'accompagne d'une variation d'enthalpie : il y a un échange d'énergie avec le milieu extérieur. Cette variation d'enthalpie est typiquement grande en comparaison avec les variations mises en jeu lors d'un simple chauffage : il faut environ 400 kJ pour faire passer un kilogramme d'eau de 0° C à 100° C et environ 2300 kJ pour faire passer un kilogramme d'eau liquide déjà à 100° C à l'état vapeur. C'est pourquoi on utilise couramment les changements d'état dans les machines thermiques quand on a besoin de faire d'importants échanges d'énergie.

Expérience : Vérifiez qu'un thermomètre dont le réservoir est entouré d'ouate imbibée d'acétone indique une température inférieure à la température ambiante. L'évaporation d'un liquide s'accompagne en effet d'une absorption d'énergie. Quel est alors le signe de l'enthalpie de vaporisation de l'acétone ? Cela vous semble-t-il cohérent ?

On propose dans la suite une mesure quantitative de cette enthalpie de transition de phase (*chaleur latente*), dans le cas de la vaporisation de l'eau.

3) Mesure de l'enthalpie vaporisation de l'eau

Le principe (cf. Fig. 3) est de fournir une puissance électrique \mathcal{P} contrôlée à une masse d'eau placée dans un calorimètre résistant à 100°C par l'intermédiaire d'une résistance chauffante (thermo-plongeur). À l'aide d'une balance électronique on mesure la variation $m(t)$ de la masse d'eau au cours du temps, on peut donc en déduire l'enthalpie massique de vaporisation l_{vap} selon $\mathcal{P} = -(\text{d}m/\text{d}t)l_{\text{vap}}$. En pratique il y a des fuites thermiques, on peut s'en affranchir en comparant la vitesse d'évaporation de l'eau pour deux puissances de chauffage $\mathcal{P}_1 < \mathcal{P}_2$ (\mathcal{P}_1 pouvant en principe être nulle), voir la figure 3 :

$$\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2 = -\left(\frac{\text{d}m}{\text{d}t}\right)_1 l_{\text{vap}} + \left(\frac{\text{d}m}{\text{d}t}\right)_2 l_{\text{vap}}$$

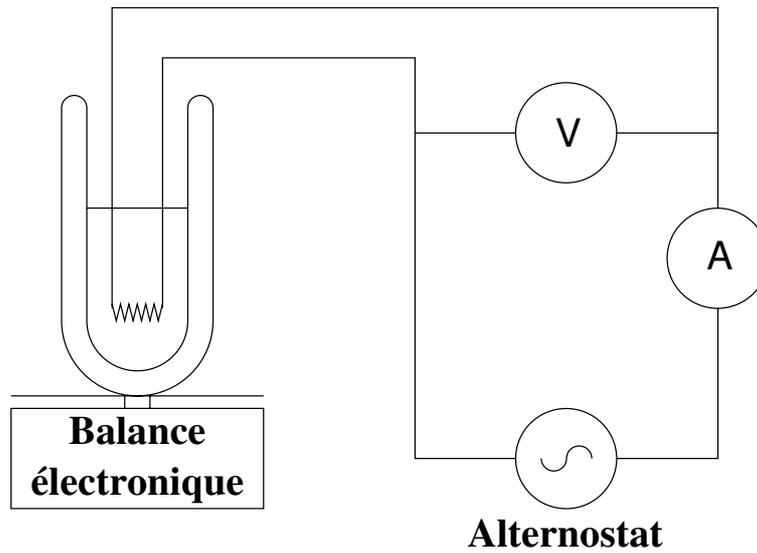


FIG. 3 – Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'eau

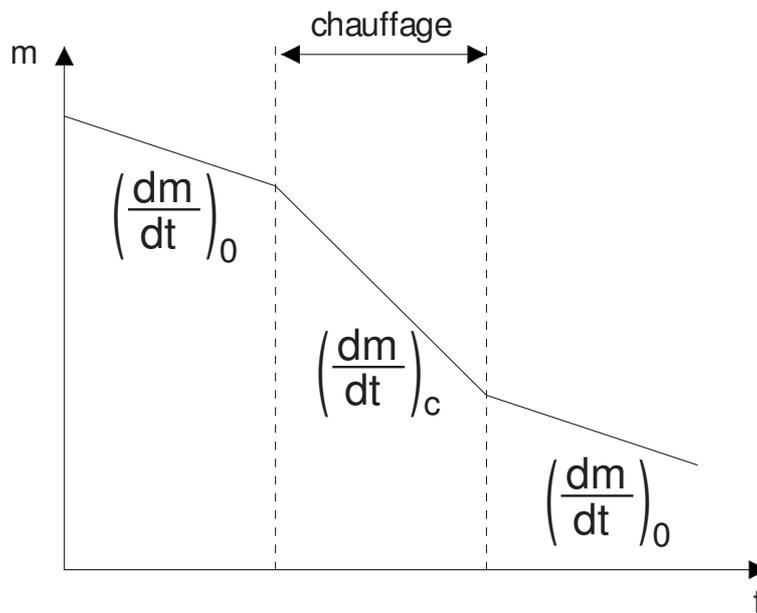


FIG. 4 – Variation de la masse d'eau avec le temps

Expérience : Réaliser la manipulation proposée. On réglera l'horizontalité de la balance et on utilisera un support pour que le thermoplongeur ne touche pas les parois du calorimètre. La valeur tabulée pour l'eau est $\ell_{\text{vap}} \approx 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à 100°C . On tracera les courbes donnant la masse d'eau en fonction du temps. En déduire une valeur pour la chaleur latente de vaporisation de l'eau avec incertitudes.

Une autre méthode par mélange de glace et d'eau est proposée dans le Duffait, chapitre 27 section 3.

À quelle condition un changement d'état peut se faire de manière réversible ? Quelles sont les causes d'irréversibilité ici ?

III) Thermométrie

1) Méthodes de mesure

– Sondes à résistance de platine

La résistance d'un métal augmente avec la température. En effet l'agitation thermique du réseau cristallin augmente le nombre des "chocs" entre les ions du métal et les électrons, ce qui rend moins efficace le transport électrique. On peut exploiter ce phénomène pour la mesure de température : à partir de la résistance de fils de platine précisément calibrés on déduit la température à l'aide de tables de conversion. Généralement une valeur de référence est donnée à 0°C , 100Ω ou $1 \text{ k}\Omega$. La mesure de la résistance peut se faire directement avec un ohmmètre, ou bien avec un ampèremètre et un voltmètre monté en courte dérivation.

– Thermistances

Au contraire des métaux la résistance des semi-conducteurs diminue à haute température, approximativement suivant la loi $R = Ae^{B/T}$. L'effet dominant à l'origine de ce comportement est le passage par activation thermique d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (les semi-conducteurs sont en effet des isolants à température nulle). Comme pour les métaux, ce phénomène est mis à profit pour déduire une mesure de la température à partir de la mesure de la résistance d'un semi-conducteur, appelé thermistance dans ce cas-là.

– Thermocouples

Leur fonctionnement est basé sur l'effet Seebeck (effet thermoélectrique exploré dans la composition de physique 2018) : un gradient de température dans un métal en circuit ouvert génère une différence de potentiel. Un thermocouple est constitué de deux fils homogènes de métaux ou d'alliages différents réunis à l'une de leurs extrémités pour former la soudure de mesure (voir schéma ci-dessous).

Pour faire la mesure, on utilise trois fils (deux thermocouples judicieusement branchés en série) et un bain de température connue avec précision (température de référence T_R). Les points A et D sont à la température ambiante T_{amb} . La différence de potentiel entre ces points, mesuré avec un voltmètre, est fonction des températures T_R , T et T_{amb} .

Les thermomètres électroniques à thermocouple possèdent une thermistance interne, qui fournit une mesure de la température du boîtier, et permet ainsi de s'affranchir du bain de référence. Le thermocouple utilisé habituellement est le chromel-alumel. Le chromel est un alliage à base de nickel et de chrome, l'alumel à base de nickel et d'aluminium. C'est un thermocouple très stable dont la loi $\Delta V(T)$ est très proche d'une loi linéaire (pouvoir thermoélectrique d'environ $40 \mu\text{V.K}^{-1}$). On l'utilise de -200°C à $+1100^\circ\text{C}$. Ces thermocouples sont dits "de type K".

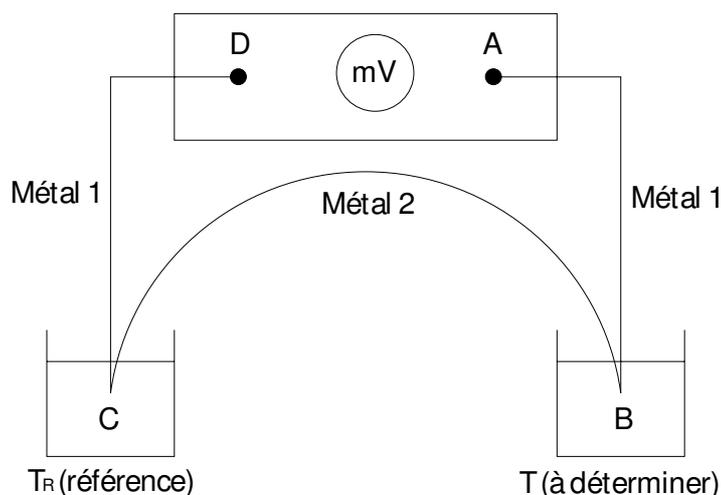


FIG. 5 – Schéma de principe d'utilisation des thermocouples.

Expérience : On fera l'étude d'une sonde à résistance de platine en tant que capteur. Pour cela, on peut mesurer au cours du temps la température d'un bain d'eau chaude qui se refroidit : on relève la résistance de la sonde au cours du temps et on utilisera le thermocouple étalonné comme référence de température. Tracer la courbe via QtiPlot. On pourra ainsi en déduire la loi reliant résistance et température pour la sonde. On peut alors calculer sa sensibilité, donnée ici par $S = \frac{dR}{dT}$.

On peut également déterminer d'autres caractéristiques de ce capteur comme sa résolution, sa justesse, sa fidélité, sa précision ou son temps de réponse. Il est également possible de le comparer à un autre capteur comme une thermistance dont la sensibilité est très différente. On pourra se référer au livre "Les capteurs en instrumentation industrielle" aux éditions Dunod pour des détails supplémentaires.

2) Notion d'échelle thermométrique

(voir Quinn, app. 2 ou <http://www.bipm.fr/>)

Il existe plusieurs définitions de la température thermodynamique (gaz parfait, rayonnement du corps noir, rendement thermodynamique d'une machine ditherme réversible, etc.), cependant leur mise en œuvre n'est pas simple. Actuellement on réalise la température de manière pratique à l'aide de l'échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) définie comme suit :

- On définit l'unité de température thermodynamique, le kelvin (K), comme la fraction $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.
- On établit une liste de températures réalisables expérimentalement et ayant des valeurs numériques assignées. Ce sont *les points fixes de définition*.
- On définit la température T_{90} de l'EIT-90 suivant la gamme de température considérée :
 - Entre 0,65 K et 5,0 K, T_{90} est définie au moyen des relations entre pression de vapeur saturante et température de l'hélium 3 et de l'hélium 4.
 - Entre 3,0 K et le point triple du néon (24,5561 K), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à gaz à hélium étalonné à trois points fixes de définition.
 - Entre le point triple de l'hydrogène (13,8033 K) et le point de congélation de l'argent (961,78°C), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à résistance de platine étalonné à une série de points

fixes de définition.

- Au dessus du point de congélation de l'argent, T_{90} est définie au moyen de la loi du rayonnement de Planck.
- Par souci de commodité, on définit des réalisations pratiques approchées de l'EIT-90, mettant par exemple en œuvre des thermomètres à résistance de germanium ou de platine, des thermomètres à pression de vapeur saturante, des thermocouples à base de platine, etc.

Lors des mesures de température, il est essentiel de garder à l'esprit que les transferts thermiques sont lents, et les pertes thermiques inévitables ; on s'efforcera :

- d'agiter le liquide dont vous voulez repérer la température (agitateur en verre ou magnétique) afin de minimiser les gradients thermiques ;
- d'éviter les ponts thermiques (fuites thermiques d'un objet métallique par exemple).