

Calorimétrie

5.1 Transfert de chaleur comme fonction de V et p

Le transfert de chaleur infinitésimale δQ est exprimé comme fonction des variables d'état T et V dans l'équation (5.4). Il est exprimé comme fonction des variables d'état T et p dans l'équation (5.17). Exprimer ce transfert de chaleur infinitésimale δQ comme fonction des variables d'état V et p .

5.1 Solution

Le transfert de chaleur infinitésimale δQ peut être exprimé comme fonction du volume V et de la pression p ,

$$\delta Q = T(V, p) dS(V, p) = L_V(V, p) dV + L_p(V, p) dp$$

où

$$L_V(V, p) = T(V, p) \frac{\partial S(V, p)}{\partial V} \quad \text{et} \quad L_p(V, p) = T(V, p) \frac{\partial S(V, p)}{\partial p}$$

5.2 Pompe à vélo

Une pompe à vélo prend un volume ΔV d'air à pression atmosphérique p_0 et température constante T_0 et le compresse pour qu'il entre dans un pneu de volume V_0 . L'air dans le pneu est initialement à pression atmosphérique p_0 et peut être considéré comme un gaz parfait. Déterminer le nombre n de fois que l'utilisateur doit pomper de l'air dans le pneu pour atteindre une pression p_f . On suppose que la pompe est conçue de sorte que l'air dans le pneu est toujours à température T_0 .

Application numérique

$V_0 = 50 \text{ l}$, $\Delta V = 1.2 \text{ l}$ et $p_f = 2.5 p_0$.

5.2 Solution

Le nombre initial de moles de moles d'air dans le pneu de volume V_0 à température T_0 est,

$$N_0 = \frac{p_0 V_0}{R T_0}$$

et le nombre final est

$$N_f = \frac{p_f V_0}{R T_0} \quad \text{ainsi} \quad \frac{N_f}{N_0} = \frac{p_f}{p_0}$$

Le nombre de moles supplémentaires d'air pompées chaque fois dans le pneu est,

$$\Delta N = \frac{p_0 \Delta V}{R T_0} \quad \text{et} \quad N_f = N_0 + n \Delta N$$

Ainsi,

$$\frac{N_f}{N_0} = 1 + n \frac{\Delta N}{N_0} = 1 + n \frac{p_0 \Delta V}{N_0 R T_0} = 1 + n \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{p_f}{p_0}$$

ce qui implique que,

$$n = \left(\frac{p_f}{p_0} - 1 \right) \frac{V_0}{\Delta V} = 62.5$$

Cela signifie que l'air doit être pompé 63 fois afin d'atteindre une pression finale p_f qui est égale ou supérieure à $2.5 p_0$.

5.3 Transfert de chaleur à pression constante

Un récipient rempli de gaz est isolé thermiquement de l'environnement excepté pour un petit trou qui garantit que la pression à l'intérieur du récipient est égale à la pression atmosphérique p_0 . Initialement, le récipient contient N_i moles de gaz à température T_i . La chaleur spécifique molaire du gaz à pression constante est c_p . Le gaz est chauffé par une résistance électrique dans le récipient jusqu'à une température finale T_f . Durant l'augmentation de température du gaz, une partie du gaz sort du récipient par le petit trou. On suppose que pour le gaz qui reste dans le récipient, le processus est réversible et on néglige la chaleur spécifique de la résistance. Déterminer :

- 1) le volume V_0 du récipient.
- 2) le nombre de moles ΔN qui sortent du récipient durant ce processus.
- 3) la chaleur Q_{if} transférée durant ce processus.

Application numérique

$p_0 = 10^5 \text{ Pa}$, $N_0 = 10 \text{ moles}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, $c_p = 29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T_f = 293 \text{ K}$.

5.3 Solution

1) Le volume du récipient est,

$$V_0 = \frac{N_i R T_i}{p_0} = 227 \text{ l}$$

2) Le nombre final de moles est,

$$N_f = \frac{p_0 V_0}{R T_f} = N_i \frac{T_i}{T_f}$$

Ainsi, le nombre de moles quittant le récipient durant ce processus est,

$$\Delta N = N_i - N_f = N_i \left(1 - \frac{T_i}{T_f}\right) = 0.68 \text{ mol}$$

3) A l'aide d'un résultat établi en 2), la chaleur transférée durant ce processus est,

$$Q_{if} = \int_i^f N c_p dT = c_p N_i T_i \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = c_p N_i T_i \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 5.6 \text{ kJ}$$

5.4 Chaleur spécifique d'un métal

Un bloc métallique de masse M est amené à une température T_0 . Il est alors plongé dans un calorimètre rempli d'une masse M' d'eau. Le système constitué du bloc métallique et du calorimètre rempli d'eau est considéré comme isolé. Durant ce processus, la température de l'eau augmente de T_i à T_f , la température d'équilibre. La chaleur spécifique de l'eau par unité de masse est $c_{M'}^*$. Déterminer la chaleur spécifique par unité de masse du métal c_M^* en fonction des températures utilisées dans cette expérience. Considérer que le calorimètre est constitué d'un matériau de chaleur spécifique négligeable.

Application numérique

$M = 0.5 \text{ kg}$, $M' = 1 \text{ kg}$, $T_0 = 120^\circ\text{C}$, $T_i = 16^\circ\text{C}$, $T_f = 20^\circ\text{C}$ and $c_{M'}^* = 4187 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

5.4 Solution

Comme le système constitué du bloc métallique et de l'eau est isolé, la variation d'énergie interne est nulle,

$$\Delta U_{if} = M c_M^* (T_f - T_0) + M' c_{M'}^* (T_f - T_i) = 0$$

ce qui donne la chaleur spécifique par unité de masse du métal,

$$c_M^* = c_{M'}^* \frac{M'}{M} \frac{T_f - T_i}{T_0 - T_f} = 335 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

5.5 Accroissement de la température lors d'un choc

Un solide de masse M est en chute libre d'une hauteur h . Il entre en collision avec le sol et reste collé au sol après le choc. Durant le choc, on suppose qu'il n'y a pas de déformation macroscopique du solide et qu'il n'y a pas de transfert de chaleur entre le sol et le solide. Soit i l'état initial juste avant la collision et f l'état final juste après la collision. Déterminer la variation de température du solide ΔT_{if} durant le choc.

5.5 Solution

Par conservation de l'énergie mécanique avant le choc, l'énergie cinétique du solide juste avant le choc est égale à l'énergie potentielle de pesanteur initiale. Durant le choc, l'énergie cinétique du solide est entièrement convertie en énergie interne. Par conséquent, la variation d'énergie interne est donnée par,

$$\Delta U_{if} = Mgh$$

En prenant la différence de l'expression (5.46) de l'énergie interne durant le choc, on obtient,

$$\Delta U_{if} = 3NR \Delta T_{if}$$

Ainsi l'augmentation de la température du solide durant le choc est de la forme,

$$\Delta T_{if} = \frac{Mgh}{3NR}$$

5.6 Mesure de la chaleur spécifique de l'eau

Des étudiants chauffent de l'eau avec un corps de chauffe électrique constitué de N moles de fer. A l'aide d'un thermomètre, ils relèvent la température $T(t)$ de l'eau et constatent qu'elle augmente linéairement en fonction du temps,

$$T(t) = T_0 + \alpha t$$

où T_0 est la température ambiante et $\alpha > 0$ est une constante positive. La puissance électrique du corps de chauffe est entièrement convertie en puissance thermique P_Q par effet Joule (sect. 11.4.11). On néglige l'expansion du volume d'eau et on considère que la chaleur spécifique C_V à volume constant de l'eau est indépendante de la température.

- 1) Déterminer l'expression de la chaleur spécifique C_V à volume constant de l'eau en fonction de la puissance thermique P_Q du corps de chauffe et du coefficient expérimental α en prenant en compte le fait que le corps de chauffe doit aussi être chauffé.
- 2) Déterminer l'expression de la variation d'entropie ΔS de l'eau durant un intervalle de temps Δt en fonction de C_V et α .

5.6 Solution

- 1) La chaleur spécifique à volume constant du système est la somme des chaleurs spécifiques à volume constant du corps de chauffe en fer, donné par l'équation (5.44), et de l'eau. Ainsi, d'après la relation (5.3) à volume constant, i.e. $\dot{V} = 0$, la puissance thermique s'écrit,

$$P_Q = (C_V + 3NR)\dot{T}$$

Des deux équations précédentes et de la dépendance en temps de la température $T(t)$, on tire l'expression de la chaleur spécifique de l'eau,

$$C_V = \frac{P_Q}{\alpha} - 3NR$$

- 2) A l'aide de l'équation (5.32), la variation d'entropie ΔS s'écrit,

$$\Delta S = C_V \int_{T_0}^{T_0 + \alpha \Delta t} \frac{dT}{T} = C_V \ln \left(1 + \alpha \frac{\Delta t}{T_0} \right)$$

5.7 Travail en compression adiabatique

Un gaz parfait subit une compression adiabatique réversible d'un volume initial V_i et d'une pression initiale p_i à une pression finale p_f . Déterminer le travail W_{if} effectué sur le gaz durant ce processus.

Application numérique

$V_i = 1 \text{ l}$, $p_i = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $p_f = 2p_i$, $c = 5/2$ (définition (5.62)).

5.7 Solution

Pour une compression adiabatique, le travail effectué sur le gaz est exprimé comme,

$$W_{if} = \Delta U_{if} = c N_0 R (T_f - T_i) = c \left(p_f V_f - p_i V_i \right)$$

où

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \quad \text{ainsi} \quad V_f = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_i = \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{c}{c+1}} V_i$$

Ainsi,

$$W_{if} = c V_i \left(p_f \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{c}{c+1}} - p_i \right) = 28.5 \text{ J}$$

5.8 Pentes des processus isothermes et adiabatiques

Pour un gaz parfait, montrer qu'en tout point d'un diagramme de Clapeyron (p, V), la valeur absolue de la pente est plus grande pour un processus adiabatique (A) que pour un processus isotherme (I).

5.8 Solution

Dans un diagramme de Clapeyron, un processus isotherme (I) est caractérisé par,

$$pV \equiv C_I = \text{cste} \quad \text{où} \quad C_I = NRT$$

Ainsi, pour un processus isotherme,

$$p = \frac{C_I}{V} \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{C_I}{V^2} = -\frac{NRT}{V} \frac{1}{V} = -\frac{p}{V}$$

Dans un diagramme de Clapeyron, un processus adiabatique (A) est caractérisé par,

$$pV^\gamma \equiv C_A = \text{cste} \quad \text{où} \quad C_A = p^{1-\gamma} (NRT)^\gamma$$

Ainsi, pour un processus adiabatique,

$$p = \frac{C_A}{V^\gamma} \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{\gamma C_A}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \left(\frac{NRT}{pV} \right)^\gamma \frac{p}{V} = -\gamma \frac{p}{V}$$

Les pentes des deux processus sont négatives dans un diagramme de Clapeyron. Comme $\gamma > 1$, la valeur absolue de la pente du processus adiabatique est plus grande que celle du processus isotherme.

5.9 Echauffement de nanoparticules par adsorption

Le processus à l'aide duquel les molécules de gaz se lient à une surface métallique est appelé adsorption. Ici, les molécules sont adsorbées sur des nanoparticules de Pt. La chaleur spécifique d'une nanoparticule de Pt est C_V . La chaleur transférée à une nanoparticule de Pt moyenne durant l'adsorption de molécules est Q_{if} . Déterminer l'augmentation de température $\Delta T_{if} = T_f - T_i$ d'une nanoparticule de Pt, en supposant qu'elle constitue un système adiabatiquement fermé.

Application numérique

$$C_V = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ J K}^{-1}, Q_{if} = 6.5 \cdot 10^{-16} \text{ J.}$$

5.9 Solution

Durant l'adsorption de molécules, l'augmentation de température d'une nanoparticule moyenne de Pt est,

$$\Delta T_{if} = \frac{Q_{if}}{C_V} = 460 \text{ K}$$

5.10 Coefficients calorimétriques

La réponse thermique d'un système homogène qui subit un transfert de chaleur infinitésimal δQ est caractérisée par des coefficients définis par les équations (5.4) et (5.17) lorsque les variables d'état (T, V) ou (T, p) sont utilisées.

- 1) Etablir une relation entre la chaleur latente d'expansion $L_V(T, V)$ et la chaleur latente de compression $L_p(T, p)$.
- 2) Etablir une relation entre la chaleur latente de compression $L_p(T, p)$ et les chaleurs spécifiques à volume constant $C_V(T, V)$ et à pression constante $C_p(T, p)$.

5.10 Solution

- 1) Le transfert de chaleur infinitésimal est écrit en termes de la température T et du volume V comme,

$$\delta Q = C_V(T, V) dT + L_V(T, V) dV$$

Le transfert de chaleur infinitésimal est écrit en termes de la température T et de la pression p comme,

$$\delta Q = C_p(T, p) dT + L_p(T, p) dp$$

qui peut être exprimé en termes de la température T et du volume V comme,

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_p(T, p) dT + L_p(T, p) \left(\frac{\partial p(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} dV \right) \\ &= \left(C_p(T, p) + L_p(T, p) \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \right) dT + L_p(T, p) \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} dV \end{aligned}$$

En identifiant les termes multipliant la différentielle du volume dV dans les deux expressions du transfert de chaleur infinitésimal δQ écrites en termes de la température T et du volume V , on obtient la relation,

$$L_V(T, V) = L_p(T, p) \frac{\partial p(T, V)}{\partial V}$$

- 2) En identifiant les termes multipliant la différentielle de la température dT dans les deux expressions du transfert de chaleur infinitésimal δQ écrites en termes de la température T et du volume V , on obtient la relation,

$$C_V(T, V) = C_p(T, p) + L_p(T, p) \frac{\partial p(T, V)}{\partial T}$$

qui est la relation de Mayer écrite en termes de la chaleur latente de compression $L_p(T, p)$.

5.11 Trois cylindres

Trois cylindres i (où $i = 1, 2, 3$) de sections identiques A contiennent N moles de gaz parfait (fig. 5.1). Les cylindres sont fixés sur une table qui assure un contact thermique entre eux. Le système est maintenu à une température T constante. Les pistons qui contiennent le gaz dans chaque cylindre sont montés sur un levier. La masse du levier et les échanges de chaleur entre le gaz et le dispositif mécanique sont négligeables.

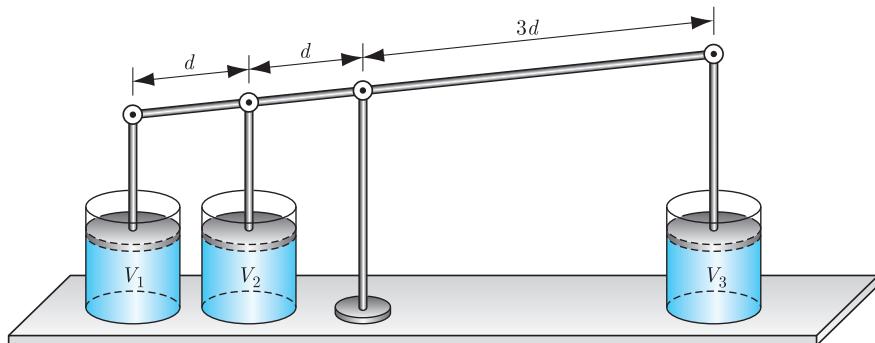


Fig. 5.1 Trois cylindres renferment chacun N moles de gaz. La table assure une température T constante des trois cylindres.

- 1) Déterminer la norme F_i de la force exercée par le i^{e} piston sur le levier par l'intermédiaire de la barre verticale.
- 2) En appliquant un principe de mécanique générale, lorsque que le levier est en position horizontale, établir la condition d'équilibre pour les pressions p_i .
- 3) Déterminer la relation liant les variations infinitésimales de volume dV_i imposées par le levier.
- 4) Déterminer la variation infinitésimale d'énergie interne dU du système lors d'un mouvement infinitésimal de levier.
- 5) Déterminer la variation infinitésimale d'entropie dS du système lors d'un mouvement infinitésimal de levier à l'aide de la condition d'équilibre pour les pressions.

5.11 Solution

- 1) Les N moles de gaz contenues dans le i^{e} cylindre satisfont l'équation d'état d'un gaz parfait (5.47),

$$p_i V_i = NRT$$

La norme F_i de la force exercée sur le levier par N moles de gaz contenues dans le i^{e} cylindre vaut,

$$F_i = \|\mathbf{F}_i\| = p_i A = \frac{NRT A}{V_i}$$

- 2) A l'équilibre, la condition mécanique imposée au système est que la somme des moments de force extérieurs $\mathbf{M}_i^{\text{ext}}$ évalués par rapport à un point de l'axe du levier soit nulle. Lorsque le levier est à l'horizontale, cette condition s'exprime explicitement comme,

$$\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^{\text{ext}} = \mathbf{0} \Rightarrow (2F_1 + F_2 - 3F_3) d = 0$$

En divisant cette condition par Ad , on obtient une relation liant les pressions à l'équilibre,

$$2p_1 + p_2 - 3p_3 = 0$$

- 3) Lors d'un processus infinitésimal isotherme correspondant à un mouvement infinitésimal du levier, la variation infinitésimale de volume dV_i du gaz dans le i^{e} cylindre est donnée par,

$$dV_i = A dh_i$$

où dh_i est la variation infinitésimale de hauteur du piston et A est sa section. La figure implique que,

$$dh_1 = 2dh_2 \quad \text{et} \quad dh_3 = -3dh_2$$

ce que implique alors après multiplication par la section A que,

$$dV_1 = 2dV_2 \quad \text{et} \quad dV_3 = -3dV_2$$

Par conséquent, le volume total de gaz V est constant,

$$dV_1 + dV_2 + dV_3 = 0 \quad \text{et ainsi} \quad V = V_1 + V_2 + V_3 = \text{cste}$$

- 4) Compte tenu de l'extensivité de l'énergie interne, lors d'un processus infinitésimal isotherme (i.e. $dT = 0$), la variation d'énergie interne dU_i du gaz contenu dans le i^{e} cylindre est nulle, ce qui implique que la variation infinitésimale d'énergie interne (5.62) du système est également nulle,

$$dU_i = c NR dT = 0 \quad \text{et ainsi} \quad dU = \sum_{i=1}^3 dU_i = 0$$

- 5) Compte tenu de la relation de Gibbs (4.1) et de l'extensivité de l'entropie et du volume, lors d'un processus infinitésimal isotherme correspondant à un mouvement de levier, la variation infinitésimale d'entropie dS du système vaut,

$$dS = \sum_{i=1}^3 dS_i = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i dV_i}{T} = NR \sum_{i=1}^3 \frac{dV_i}{V_i} = NR \left(\frac{dV_1}{V_1} + \frac{dV_2}{V_2} + \frac{dV_3}{V_3} \right)$$

On est alors en mesure de montrer que la variation infinitésimale d'entropie dS du système lors d'un mouvement infinitésimal de levier est nulle,

$$dS = NR dV_2 \left(\frac{2}{V_1} + \frac{1}{V_2} - \frac{3}{V_3} \right) = \frac{dV_2}{T} (2p_1 + p_2 - 3p_3) = 0$$