Chapitre 5

Calorimétrie

5.2 Capacité thermique d'un métal

Un bloc métallique de masse M_1 a une température initiale T_{1i}. Il est plongé dans un calorimètre rempli d'une masse M_2 d'eau. Le transfert de chaleur du métal vers l'eau provoque l'augmentation de la température de l'eau d'une température initiale T_{2i} à une température finale T_f. On suppose que la capacité thermique du calorimètre est négligeable et que le bloc et l'eau sont incompressibles. Le système formé du bloc et de l'eau est considéré comme isolé. La capacité thermique massique de l'eau est c_2^*. Déterminer la capacité thermique massique du métal c_1^*.

Application numérique

$M_1 = 0.5$ kg, $M_2 = 1$ kg, $T_{1i} = 120°\text{C}$, $T_{2i} = 16°\text{C}$, $T_f = 20°\text{C}$ and $c_2^* = 4187$ J kg^{-1} K^{-1}.

5.3 Solution

Le système constitué du bloc métallique et de l'eau est isolé. Ainsi, la variation d'énergie interne du système, qui est la somme de la variation d'énergie interne du bloc $\Delta U_{1\,i\to f}$ et de l'eau $\Delta U_{2\,i\to f}$, est nulle,

$$\Delta U_{i\to f} = \Delta U_{1\,i\to f} + \Delta U_{2\,i\to f} = 0$$

Compte tenu des transferts de chaleur entre les sous-système à volume constant, le premier principe (1.65) appliqué au bloc et à l'eau s'écrit,

$$\begin{aligned} \Delta U_{1\,i\to f} &= Q_{i\to f}^{2\to 1} = C_1\,(T_f - T_{1i}) = M_1\,c_1^*\,(T_f - T_{1i}) \\ \Delta U_{2\,i\to f} &= Q_{i\to f}^{1\to 2} = C_2\,(T_f - T_{2i}) = M_2\,c_2^*\,(T_f - T_{2i}) \end{aligned}$$

Ainsi, la conservation de l'énergie interne s'écrit,

$$\Delta U_{i\to f} = M_1\,c_1^*\,(T_f - T_{1i}) + M_2\,c_2^*\,(T_f - T_{2i}) = 0$$

On en déduit la capacité thermique massique du métal,

$$c_1^* = c_2^*\,\frac{M_2}{M_1}\,\frac{T_f - T_{2i}}{T_{1i} - T_f} = 335\,\text{J kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

5.6 Accroissement de la température lors d'un choc

☆☆☆☆ Une sphère métallique de masse M est en chute libre d'une hauteur h. Elle entre en collision avec le sol et reste collée au sol après le choc. Durant le choc, on suppose qu'il n'y a pas de déformation macroscopique de la sphère et qu'il n'y a pas de transfert de chaleur entre la sphère et le sol. Soit i l'état initial juste avant la chute libre et f l'état final juste après la collision (fig. 5.1). Déterminer la variation de température de la sphère $\Delta T_{i\to f}$ durant le choc.

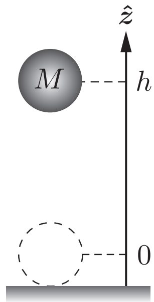

Fig. 5.1 Une sphère métallique de masse M, initialement immobile, a un mouvement de chute libre d'une hauteur h puis s'immobilise au sol.

5.6 Solution

Dans l'état initial avant la chute, la sphère est immobile. Ainsi, son énergie cinétique initiale est nulle. Dans l'état final après collision, la sphère est au repos au sol. Ainsi, son énergie cinétique finale est nulle. Par conséquent, la variation d'énergie de la sphère lors de sa chute est égale à sa variation d'énergie interne,

$$\Delta E_{i\to f} = \Delta U_{i\to f}$$

Étant donné qu'il n'y a pas de transfert de chaleur ou de déformation de la sphère durant le choc,

$$Q_{i\to f} = C_{i\to f} = W_{i\to f} = 0$$

Par conséquent, le premier principe (1.80) se réduit à,

$$\Delta E_{i\to f} = W^{\text{ext}}_{i\to f}$$

La variation d'énergie interne est donc due au travail effectué par le poids de la sphère,

$$\Delta U_{i\to f} = W^{\text{ext}}_{i\to f}$$

Le travail effectué par le poids $M\boldsymbol{g}$ de la sphère lors de sa chute d'une hauteur h s'écrit,

$$W^{\text{ext}}_{i\to f} = \int_h^0 M\boldsymbol{g}\cdot d\boldsymbol{r} = -\,Mg\int_h^0 dz = Mgh$$

où $\boldsymbol{g} = -\, g\, \hat{\boldsymbol{z}}$ et $d\boldsymbol{r} = -\, dz\, \hat{\boldsymbol{z}}$. En prenant la différence de l'expression (5.58) de l'énergie interne de la sphère métallique durant le choc, on obtient,

$$\Delta U_{i\to f} = 3NR\, \Delta T_{i\to f}$$

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

$$\Delta T_{i\to f} = \frac{Mgh}{3NR}$$

5.10 Trois cylindres

Trois cylindres considérés comme des sous-systèmes simples fermés 1, 2 et 3 de sections identiques A contiennent N moles d'un gaz parfait (fig. 5.2). 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 transferts de chaleur entre le gaz et le dispositif mécanique sont négligeables. À chaque instant, le gaz parfait, contenu dans les cylindres de volume V_1, V_2 et V_3, est à l'équilibre mécanique avec les pistons.

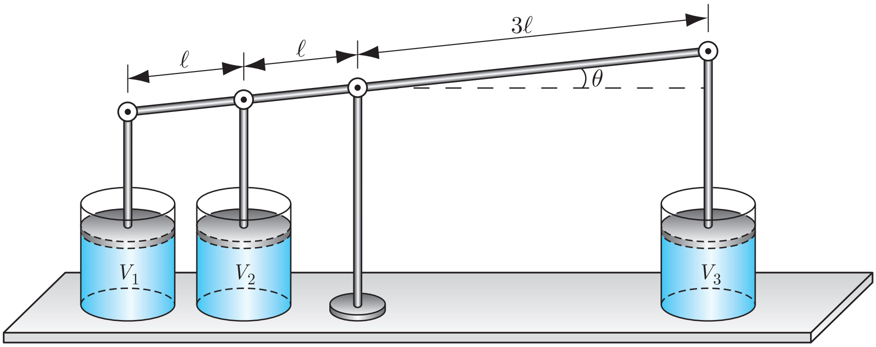

Fig. 5.2 Trois cylindres renferment chacun N moles de gaz. La table assure une température T constante des trois cylindres.

1) Déterminer les forces extérieures $\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}}$, $\boldsymbol{F}_2^{\text{ext}}$ et $\boldsymbol{F}_3^{\text{ext}}$ exercées par le gaz sur le levier par l'intermédiaire des pistons et de la barre verticale.
2) En appliquant une loi de conservation mécanique liée au premier principe, établir la condition d'équilibre pour les pressions p_1, p_2 et p_3.
3) Déterminer la relation liant les variations de volume $\Delta V_{1,i\to f}$, $\Delta V_{2,i\to f}$ et $\Delta V_{3,i\to f}$ des sous-systèmes imposées par le levier pour un mouvement d'un état initial i où l'angle d'inclinaison du levier par rapport à l'axe horizontal est nul, c'est-à-dire $\theta = 0$, à un état final f où l'angle d'inclinaison est θ.
4) Déterminer la variation d'énergie interne $\Delta U_{i\to f}$ du système lors d'un mouvement de levier.

5) Montrer que la source d'entropie Σ_S de l'ensemble formé du gaz parfait contenu dans les trois cylindres et des pistons est nulle lors d'un mouvement de levier. On considère ici les pistons comme l'environnement du gaz parfait.

5.10 Solution

1) Les N moles de gaz parfait à température T contenues dans chaque cylindre satisfont l'équation d'état pour un gaz parfait (5.66),

$$p_1 V_1 = NRT \qquad \text{et} \qquad p_2 V_2 = NRT \qquad \text{et} \qquad p_3 V_3 = NRT$$

Étant donné qu'à chaque instant, le gaz parfait dans chaque cylindre est à l'équilibre mécanique avec le piston correspondant, les pressions p_1, p_2 et p_3 du gaz parfait dans le trois cylindres sont égales aux pressions extérieures p_1^{ext}, p_2^{ext} et p_3^{ext} exercées par les pistons sur le gaz parfait,

$$p_1 = p_1^{\text{ext}} \qquad \text{et} \qquad p_2 = p_2^{\text{ext}} \qquad \text{et} \qquad p_3 = p_3^{\text{ext}}$$

Ainsi, les forces extérieures exercées sur le levier par les pistons sont liées aux pressions du gaz parfait dans les trois cylindres par les relations suivantes,

$$\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}} = p_1\, A\, \hat{\boldsymbol{z}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{F}_2^{\text{ext}} = p_2\, A\, \hat{\boldsymbol{z}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{F}_3^{\text{ext}} = p_3\, A\, \hat{\boldsymbol{z}}$$

Compte tenu de l'équation d'état du gaz parfait, les forces extérieures s'écrivent alors,

$$\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}} = \frac{NRTA}{V_1}\,\hat{\boldsymbol{z}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{F}_2^{\text{ext}} = \frac{NRTA}{V_2}\,\hat{\boldsymbol{z}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{F}_3^{\text{ext}} = \frac{NRTA}{V_3}\,\hat{\boldsymbol{z}}$$

où $\hat{\boldsymbol{z}}$ est le vecteur unitaire orienté verticalement vers le haut.

2) À l'équilibre mécanique, la loi de conservation du moment cinétique (1.22) requiert que la somme des moments de forces extérieures (1.24) dus aux forces extérieures $\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}}$, $\boldsymbol{F}_2^{\text{ext}}$ et $\boldsymbol{F}_3^{\text{ext}}$ exercées par le gaz sur le levier s'annule,

$$\sum \boldsymbol{M}_O^{\text{ext}} = \boldsymbol{r}_1 \times \boldsymbol{F}_1^{\text{ext}} + \boldsymbol{r}_2 \times \boldsymbol{F}_2^{\text{ext}} + \boldsymbol{r}_3 \times \boldsymbol{F}_3^{\text{ext}} = \boldsymbol{0}$$

où le point O est l'origine du repère cartésien sur l'axe de rotation du levier, et $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ et $\boldsymbol{r}_3$ sont les vecteurs position des points d'ancrage des barres verticales fixées aux pistons sur le levier. Ces vecteurs positions s'écrivent explicitement comme (fig. 5.2),

$$\boldsymbol{r}_1 = -\,2\,\ell\,\hat{\boldsymbol{n}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{r}_2 = -\,\ell\,\hat{\boldsymbol{n}} \qquad \text{et} \qquad \boldsymbol{r}_3 = 3\ell\,\hat{\boldsymbol{n}}$$

où $\hat{\boldsymbol{n}}$ est le vecteur unitaire orienté le long du levier vers la droite. Ainsi, la condition d'équilibre devient,

$$\ell\,\hat{\boldsymbol{n}} \times \left(-\,2\,\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}} - \boldsymbol{F}_2^{\text{ext}} + 3\,\boldsymbol{F}_3^{\text{ext}}\right) = \boldsymbol{0} \quad \text{alors} \quad 2\,\boldsymbol{F}_1^{\text{ext}} + \boldsymbol{F}_2^{\text{ext}} - 3\,\boldsymbol{F}_3^{\text{ext}} = \boldsymbol{0}$$

Compte tenu de l'expression des forces extérieures en termes des pressions, on obtient la relation qui lie les pressions des gaz parfait à l'équilibre,

$$(2\,p_1 + p_2 - 3\,p_3)\,A\,\hat{\boldsymbol{z}} = \boldsymbol{0} \qquad \text{ainsi} \qquad 2p_1 + p_2 - 3p_3 = 0$$

3) Lors d'un mouvement du levier d'un angle θ dans le sens trigonométrique par rapport à la position horizontale, les variations de volume $\Delta V_{1,i\to f}$, $\Delta V_{2,i\to f}$ et $\Delta V_{3,i\to f}$ du gaz parfait dans les trois cylindres s'écrivent (fig. 5.2),

$$\begin{aligned}\Delta V_{1,i\to f} &= A\,\Delta z_{1,i\to f} = -\,2\,\ell\,A\,\sin\theta\\ \Delta V_{2,i\to f} &= A\,\Delta z_{2,i\to f} = -\,\ell\,A\,\sin\theta\\ \Delta V_{3,i\to f} &= A\,\Delta z_{3,i\to f} = 3\,\ell\,A\,\sin\theta\end{aligned}$$

où $\Delta z_{1,i\to f}$, $\Delta z_{2,i\to f}$ et $\Delta z_{3,i\to f}$ sont les variations infinitésimales de hauteur des pistons et A est leur section. Ainsi,

$$\Delta V_{1,i\to f} = 2\,\Delta V_{2,i\to f} \qquad \text{et} \qquad \Delta V_{3,i\to f} = -\,3\,\Delta V_{2,i\to f}$$

Par conséquent, la variation de volume de gaz parfait ΔV est nulle dans le système,

$$\Delta V_{i\to f} = \Delta V_{1,i\to f} + \Delta V_{2,i\to f} + \Delta V_{3,i\to f} = 0$$

ce qui signifie que le volume total du système $V = V_1 + V_2 + V_3$ est constant.

4) Compte tenu de l'extensivité de l'énergie interne, lors d'un processus isotherme de mouvement de levier, les variations d'énergies internes $\Delta U_{1,i\to f}$, $\Delta U_{2,i\to f}$ et $\Delta U_{3,i\to f}$ des N moles de gaz parfait (5.78) dans chaque cylindre sont nulles. Ainsi, la variation d'énergie interne s'écrit,

$$\Delta U_{i\to f} = \Delta U_{1,i\to f} + \Delta U_{2,i\to f} + \Delta U_{3,i\to f} = 3\,c\,NR\,\Delta T_{i\to f} = 0$$

5) Compte tenu de la relation de Gibbs (4.1) entre l'état initial i et l'état final f, de la relation entre les variations de volume, de l'identité entre les pressions et de la variation nulle de l'énergie interne, la variation d'entropie du système à température constante T est nulle,

$$\begin{aligned}\Delta S_{i\to f} &= \frac{1}{T}\left(\Delta U_{i\to f} + p_1\,\Delta V_{1,i\to f} + p_2\,\Delta V_{2,i\to f} + p_3\,\Delta V_{3,i\to f}\right)\\ &= \frac{1}{T}\left(2\,p_1 + p_2 -\,3\,p_3\right)\Delta V_{2,i\to f} = 0\end{aligned}$$

Etant donné que la variation d'entropie s'écrit aussi,

$$\Delta S_{i\to f} = \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{t_i}^{t_f} \dot{S}\,dt = 0$$

on en conclut que l'entropie est constante,

$$\dot{S} = 0$$

Compte tenu du fait que le courant de chaleur entre le gaz et le dispositif mécanique est négligeable, c'est-à-dire que $I_Q = 0$, l'équation de bilan d'entropie (2.29) implique alors que la source d'entropie est nulle,

$$\Sigma_S = \dot{S} - \frac{I_Q}{T} = 0$$

ce qui signifie que le mouvement du levier est réversible.

5.11 Relation de Mayer pour un élastique

Un élastique de longueur L est soumis à deux forces élastiques symétriques qui provoquent son élongation (fig. 5.3). L'élastique est considéré comme un système simple constitué d'une seule substance chimique. On suppose que le travail effectué par la force de module f est réversible, ce qui signifie que la norme de la tension de l'élastique est égale à f. Ainsi, le module de la force f peut être considérée comme variable d'état et le travail infinitésimal effectué sur l'élastique par la force de module f s'écrit,

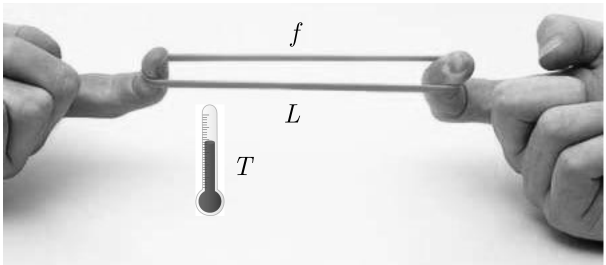

Fig. 5.3 Un élastique de longueur L est soumis à une force résultante de module f qui est égale en norme à la tension.

$$\delta W = f\, dL$$

La différentielle de l'énergie interne s'écrit,

$$dU\,(S, L) = \delta Q + \delta W = T\, dS + f\, dL$$

Le coefficient de dilatation à force constante α_f et le coefficient de compressibilité isotherme χ_T de l'élastique sont définis comme,

$$\alpha_f = \frac{1}{L}\,\frac{\partial L\,(T, f)}{\partial T} > 0 \qquad \text{et} \qquad \chi_T = \frac{1}{L}\,\frac{\partial L\,(T, f)}{\partial f} > 0$$

1) Exprimer la différentielle de la longueur $dL\,(T, f)$ en fonction du coefficient de dilatation à force constante α_f et du coefficient de compressibilité isotherme χ_T.
2) Déterminer l'expression de la capacité thermique à longueur constante C_L et de la capacité thermique à force constante C_f en fonction des fonctions entropies $S\,(T, L)$ et $S\,(T, f)$ respectivement.
3) Déterminer les différentielles de l'énergie libre $dF\,(T, L)$ et de l'énergie libre de Gibbs $dG\,(T, f)$.
4) Montrer que la chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique peut être écrite en termes des capacités thermiques comme,

$$\delta Q = C_f\, dT + \alpha_f\, L\, T\, df \qquad \text{et} \qquad \delta Q = C_L\, dT + \frac{\alpha_f}{\chi_T}\, T\, dL$$

5) Montrer que les capacités thermiques C_L et C_f sont liées par la relation de Mayer,

$$C_f - C_L = \frac{\alpha_f^2}{\chi_T} T L$$

$\boxed{5.11}$ **Solution**

1) La longueur de l'élastique $L(T,f)$ est une fonction d'état de la température T et de la force f. La différentielle de la longueur s'écrit,

$$dL(T,f) = \frac{\partial L(T,f)}{\partial T} dT + \frac{\partial L(T,f)}{\partial f} df$$

Compte tenu des définitions du coefficient de dilatation à force constante α_f et du coefficient de compressibilité isotherme χ_T, la différentielle de la longueur devient,

$$dL(T,f) = \alpha_f L\, dT + \chi_T L\, df$$

2) La chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique peut être écrite comme fonction de la température T et de la longueur L,

$$\delta Q = T\, dS(T,L) = T \frac{\partial S(T,L)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T,L)}{\partial L} dL$$

Ainsi, la capacité thermique à longueur constante L s'écrit,

$$C_L = T \frac{\partial S(T,L)}{\partial T}$$

La chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique peut être écrite comme fonction de la température T et de la force f,

$$\delta Q = T\, dS(T,f) = T \frac{\partial S(T,f)}{\partial T} dT + T \frac{\partial S(T,f)}{\partial f} df$$

Ainsi, la capacité thermique à force constante f s'écrit,

$$C_f = T \frac{\partial S(T,f)}{\partial T}$$

3) L'énergie libre $F(T,L)$ est la transformée de l'énergie interne $U(S,L)$ par rapport à l'entropie S,

$$F(T,L) = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS$$

Compte tenu de la différentielle de l'énergie interne dU, la différentielle de l'énergie libre s'écrit,

$$dF(T,L) = dU - T\, dS - S\, dT = -S\, dT + f\, dL$$

L'énergie libre de Gibbs $G(T,f)$ est la transformée de l'énergie interne $U(S,L)$ par rapport à l'entropie S et à la longueur L,

$$G(T,f) = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial L} L = U - TS - fL$$

Compte tenu de la différentielle de l'énergie interne dU, la différentielle de l'énergie libre de Gibbs s'écrit,

$$dG\,(T,f) = dU - T\,dS - S\,dT - f\,dL - L\,df = -\,S\,dT - L\,df$$

4) Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre $F\,(T,L)$,

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F\,(T,L)}{\partial L}\right) = \frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{\partial F\,(T,L)}{\partial T}\right)$$

donne la relation de Maxwell,

$$\frac{\partial f\,(T,L)}{\partial T} = -\,\frac{\partial S\,(T,L)}{\partial L}$$

En utilisant l'identité cyclique de dérivées partielles des fonctions $f\,(T,L)$, $T\,(L,f)$ et $L\,(T,f)$,

$$\frac{\partial f\,(T,L)}{\partial T}\;\frac{\partial T\,(L,f)}{\partial L}\;\frac{\partial L\,(T,f)}{\partial f} = -\,1$$

la dérivée partielle de la force par rapport à la température s'écrit,

$$\frac{\partial f\,(T,L)}{\partial T} = -\,\left(\frac{1}{L}\,\frac{\partial L\,(T,f)}{\partial T}\right)\left(\frac{1}{L}\,\frac{\partial L\,(T,f)}{\partial f}\right)^{-1} = -\,\frac{\alpha_f}{\chi_T}$$

Ainsi, la relation de Maxwell devient,

$$\frac{\partial S\,(T,L)}{\partial L} = \frac{\alpha_f}{\chi_T}$$

Compte tenu de la définition de la capacité thermique C_L et de la relation de Maxwell, la chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique devient,

$$\delta Q = C_L\,dT + \frac{\alpha_f}{\chi_T}\,T\,dL$$

Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre de Gibbs $G\,(T,f)$,

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G\,(T,f)}{\partial f}\right) = \frac{\partial}{\partial f}\left(\frac{\partial G\,(T,f)}{\partial T}\right)$$

donne la relation de Maxwell,

$$-\,\frac{\partial L\,(T,f)}{\partial T} = -\,\frac{\partial S\,(T,f)}{\partial f}$$

Compte tenu de la définition du coefficient de dilatation à force constante α_f, la relation de Maxwell devient,

$$\frac{\partial S\,(T,f)}{\partial f} = \alpha_f\,L$$

Ainsi, compte tenu de la définition de la capacité thermique C_L et de la relation de Maxwell, la chaleur infinitésimale δQ fournie à l'élastique devient,

$$\delta Q = C_f\,dT + \alpha_f\,L\,T\,df$$

5) En substituant la différentielle de la longueur $dL\,(T,f)$ dans la première expression de la chaleur infinitésimale δQ, celle-ci devient,

$$\delta Q = \left(C_L + \frac{\alpha_f^2}{\chi_T}\,T\,L\right)dT + \alpha_f\,L\,T\,df$$

En comparant les deux expressions de la chaleur infinitésimale δQ, on obtient la relation de Mayer,

$$C_f - C_L = \frac{\alpha_f^2}{\chi_T}\,T\,L$$