

Coefficients calorimétriques et lois de comportement des gaz

Résumé

L'objectif premier de cette séance de travaux pratiques consiste en la détermination du rapport γ des capacités calorifiques pour différents gaz. Pour ce faire, un piston permet la réalisation de compressions et de détentes de trois gaz différents. Ces transformations seront en première approximation considérées comme adiabatiques et réversibles. Les résultats seront à rapprocher des valeurs relatives au modèle de gaz parfaits. L'écart à la théorie sera commenté à la lumière des différents biais expérimentaux mais également des limitations inhérentes aux hypothèses de la théorie elle-même.

Mots-clés : coefficients calorimétriques, gaz parfaits, loi d'état

1. Introduction

Les coefficients calorimétriques permettent d'évaluer la capacité du corps étudié à emmagasiner de l'énergie calorifique sous l'effet de variations de température, de pression et/ou de volume. Il s'agit donc de paramètres fondamentaux dans le cadre de l'optimisation des systèmes permettant la génération, la transmission et/ou le stockage d'énergie.

L'état gazeux fait partie intégrante de notre environnement. A titre d'exemple pour le moins évocateur, l'atmosphère se trouve pour l'essentiel constituée de gaz et représente un réservoir infini à l'échelle de l'activité humaine.

Les travaux ici proposés vous permettent d'appréhender de façon expérimentale les notions de capacités calorifiques de gaz mono, di et tri-atomique. Le dispositif permet en effet de faire subir à un système gazeux fermé des transformations de compression et de détente. Pour chacun des gaz, une évaluation du rapport γ des capacités calorifiques vous est proposée. Ces valeurs seront à comparer aux valeurs attribuées aux gaz parfaits.

Les parties surlignées attirent votre attention sur les moments-clés de la séance.

2. Présentation du dispositif

2.1. Manipulations

Les capteurs de température et de déplacement sont tout particulièrement fragiles. Il est donc important de maîtriser la vitesse de course du piston lors de vos manipulations.

2.2. Piston

La figure 1 expose les différents organes du dispositif expérimental. Le gaz étudié est enfermé à l'intérieur d'un piston. L'étanchéité face à l'environnement est assurée par des joints toriques entre le cylindre et l'alésage, de diamètre 4,45 cm. Un jeu de deux vannes permet de couper le volume d'étude des lignes d'admission et d'échappement.

Le manipulateur peut agir sur le bras actionneur, réalisant ainsi la compression ou la détente du gaz contenu dans le volume d'étude.

2.3. Corps d'étude

Les corps sont ici des gaz purs, qui seront étudiés l'un après l'autre. L'étude consiste donc en l'analyse du comportement d'un gaz pur qu'il convient d'introduire pur dans le piston.

Le système de vannes exposé en figure 2 permet une telle opération. Le remplissage du piston doit impérativement être réalisé selon la séquence suivante :

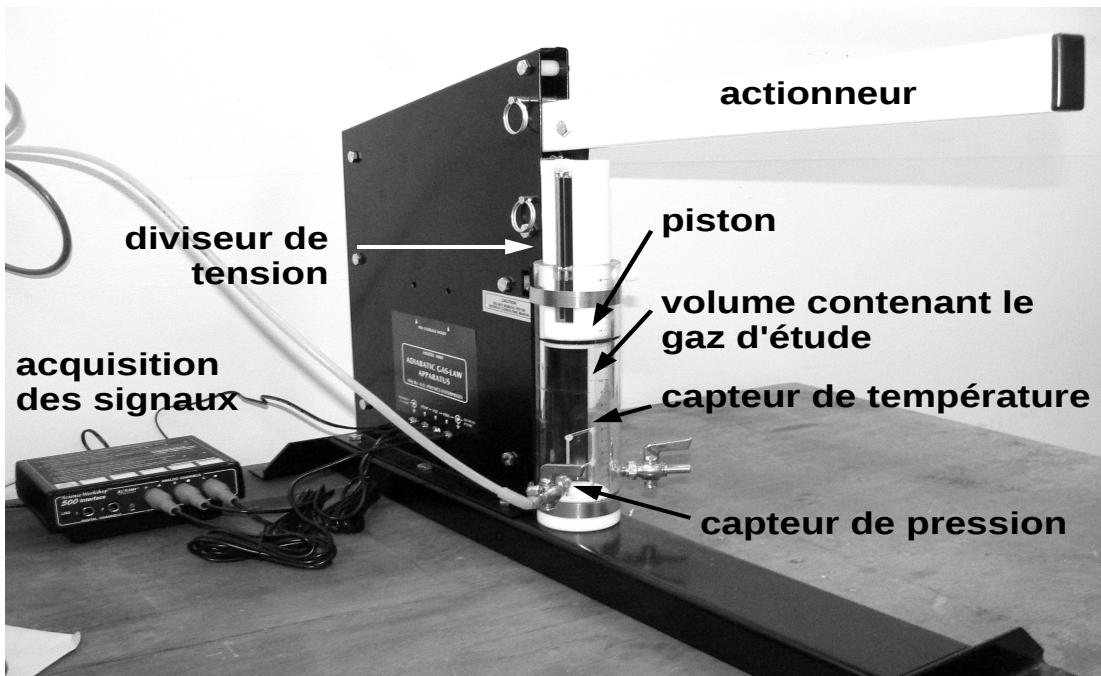


FIGURE 1: Dispositif expérimental.

1. s'assurer que toutes les vannes d'alimentation en gaz sont fermées ;
2. s'assurer que la vanne d'admission est fermée ;
3. ouvrir la vanne d'échappement ;
4. pousser le bras actionneur jusqu'à sa butée basse ;
5. bloquer en position le piston à l'aide de la vis située en haut du cylindre ;
6. ouvrir la vanne d'admission ;
7. ouvrir la vanne d'alimentation du gaz désiré ;
8. attendre quelques secondes afin de réaliser la purge du volume contenu dans le piston ;
9. débloquer la position du piston en desserrant la vis ;
10. tirer le bras actionneur jusqu'à sa butée haute ;
11. fermer la vanne d'admission ;
12. attendre quelques secondes ;
13. fermer la vanne d'échappement ;
14. fermer la vanne d'alimentation du gaz désiré.

La pression à l'intérieur du cylindre doit alors être la pression atmosphérique. Vous pouvez vérifier cela en suivant les instructions relatives à la métrologie. En cas de surpression dans le cylindre, ouvrir à nouveau la vanne d'échappement.

2.4. Métrologie

2.4.1. Capteurs

Trois capteurs permettent les mesures simultanées de la pression, de la température et du volume. Chacun des capteurs produit une tension dont le signal est une application affine de la grandeur mesurée. Chacune des tensions est lue par un système d'acquisition, qui réalise la conversion analogique/numérique permettant l'acquisition sur un PC.

Afin de vous familiariser avec une opération fondamentale dans le domaine de la métrologie, il vous est demandé d'étalonner le capteur de volume contenu au sein du piston. D'après le paragraphe précédent, ce volume V est une fonction affine de la tension ϕ lue :

$$V = a\phi + b \quad (1)$$

La donnée de deux tensions représentant respectivement deux volumes différents doit ainsi vous permettre de définir de façon unique la loi $V(\phi)$. On pourra par exemple chercher les valeurs de ϕ correspondant aux butées haute et basse du piston.

La saisie au sein du programme d'acquisition de l'étalonnage demandé pourra être effectuée par analogie à la séquence décrite dans le paragraphe suivant.

2.4.2. Acquisition

L'acquisition en ligne des mesures est effectuée par un programme installé sous Windows. La page d'accueil par défaut du programme est présentée en figure 5.

Les figures 6 à 9 placées en fin de ce fascicule sont des captures d'écran de la séquence vous permettant de manipuler les tensions qu'envoyent les capteurs. Dans cet exemple, l'unité de la mesure de pression est transformée de kPa en Pa. Par analogie, il est possible de rentrer la loi d'étalonnage (1) par cette séquence :

1. allumer le boîtier d'acquisition des signaux ;
2. cliquer sur l'icône "TP gaz" (l'écran 6 apparaît) ;
3. cliquer sur "calculer" ;
4. écrire $P = x$;
5. dans le menu "variable" permettant de définir la variable x , choisir "valeur mesurée" (écran 7) ;
6. choisir dans le menu la Pression (écran 8) ;

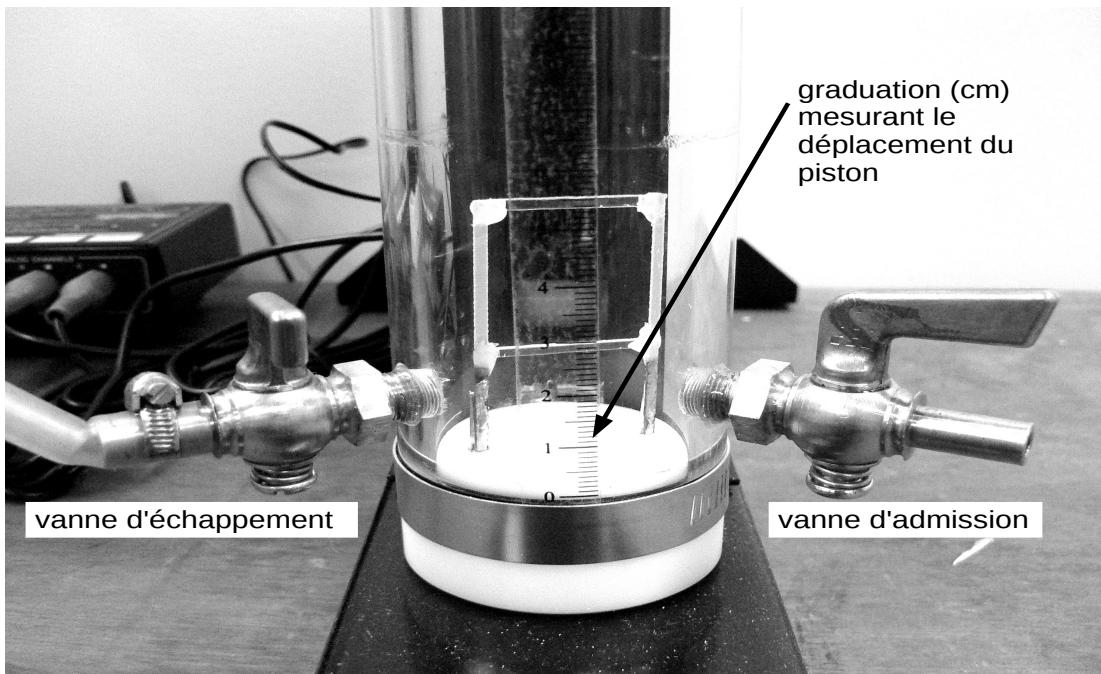


FIGURE 2: Gros plan sur le système d'admission/échappement des gaz.

7. écrire $P = 1000 * x$ (écran 9);
8. nommer la variable ainsi définie dans le menu “propriétés” (écran 10).

Pour visualiser en ligne l'évolution de la grandeur ainsi créée, il suffit alors de faire glisser la nouvelle variable depuis le menu “Données” vers l'onglet *graphique* du menu “Affichages”, puis de cliquer sur “Démarrer”

3. Eléments d'analyse théorique

3.1. Introduction des coefficients calorimétriques

Pour tout système fermé, le premier principe de la thermodynamique postule l'existence d'une grandeur d'état extensive, appelée énergie interne et notée U , contribuant à l'énergie totale E du système, telle que la variation de cette énergie totale au cours d'une transformation infinitésimale subie par le système soit la somme des échanges de chaleur δQ et de travaux δW entre le système et son environnement :

$$dE = d(U + E_c + E_p) = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

où E_p est l'énergie potentielle du système et E_c son énergie cinétique macroscopique.

Dans le cas d'un système divariant tel qu'un gaz pur, toute variation d'une grandeur extensive peut s'exprimer en fonction des seules variations de deux variables. On prend par la suite l'exemple du couple température-volume (T, V). Au cours d'une transformation infinitésimale voyant la température du système varier de dT et le volume de dV , la quantité de chaleur élémentaire δQ échangée par le système avec son environnement est :

$$\delta Q = n C_v(T, V) dT + l_v(T, V) dV \quad (3)$$

où n [mole] est la quantité de matière contenue dans le système d'étude, $C_v(T, V)$ est la capacité calorifique mo-

laire à volume constant [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$], et $l_v(T, V)$ un coefficient [$J \cdot m^{-3}$], nommé chaleur latente lors des changements de phase.

De la même façon, le travail élémentaire δW d'origine hydrostatique échangé par le système avec son environnement est :

$$\delta W = -P dV \quad (4)$$

Dans le cas particulier où variations d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle sont négligeables en regard de la variation d'énergie interne, on obtient la variation d'énergie interne au cours de la transformation considérée :

$$dU = n C_v dT + (l_v - P) dV \quad (5)$$

où, pour simplifier la notation, la dépendance de C_v et l_v en le couple choisi (T, V) n'est pas rappelée.

3.2. Sensibilité des coefficients aux variables du système

U étant une fonction d'état, dU est une différentielle totale exacte. Par unicité des dérivées premières, on peut identifier les termes dans l'expression (5) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n C_v \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = l_v - P \quad (7)$$

Le théorème de Schwarz indique que, pour une différentielle totale exacte $df(x, y)$, les dérivées croisées sont égales :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (8)$$

soit encore :

$$\frac{\partial \frac{\partial f}{\partial x}}{\partial y} = \frac{\partial \frac{\partial f}{\partial y}}{\partial x} \quad (9)$$

En identifiant $f = U$, $x = T$ et $y = V$ dans l'expression précédente, on obtient :

$$\frac{\partial \frac{\delta U}{\partial T}}{\partial V} = \frac{\partial \frac{\delta U}{\partial V}}{\partial T} \quad (10)$$

soit, en utilisant les relations (6) et (7) et en explicitant les variables laissées constantes dans la différentiation :

$$n \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial (l_v - P)}{\partial T} \right)_V \quad (11)$$

Si, par la suite, on est en mesure de produire une expression de l_v , on connaîtra par la relation (11) la sensibilité de C_v aux variations de volume...

3.3. Un cas de référence : la transformation adiabatique et réversible

Lors d'une transformation adiabatique, tout échange de chaleur entre le système et son environnement est interdit :

$$\delta Q = 0 \quad (12)$$

Par ailleurs, le second principe de la thermodynamique appliquée à un système fermé postule l'existence d'une grandeur d'état extensive, appelée entropie et notée S , telle que la variation de l'entropie du système au cours d'une transformation infinitésimale subie par le système soit la somme d'une entropie d'échange $\delta^e S = \delta Q/T$ et d'une entropie créée $\delta^c S \geq 0$:

$$dS = \delta^e S + \delta^c S \quad (13)$$

Lors d'une transformation réversible, l'entropie créée est nulle. Ainsi, lorsque les deux caractéristiques adiabatique et réversible sont réunies : $dS = 0$, soit encore d'après l'équation (3) :

$$n C_v \frac{dT}{T} = - \frac{l_v}{T} dV \quad (14)$$

Là encore, si on est en mesure de produire une expression l_v , on pourra envisager une séparation des variables afin de relier volume et température le long de la transformation adiabatique et réversible... C'est ici par l'intermédiaire des coefficients calorimétriques qui s'effectue le couplage entre les variables du système.

3.4. Relations entre les coefficients calorimétriques

De la même façon que seules deux des variables d'un système divariant sont indépendantes, il existe des relations liant les coefficients calorimétriques entre eux.

Si, par exemple, on choisit à présent d'exprimer δQ en variables (T, P) , on introduit alors la capacité calorifique molaire à pression constante $C_p(T, P)$ [J.mol⁻¹.K⁻¹] et $l_p(T, P)$ [J.m⁻³] :

$$\delta Q = n C_p(T, P) dT + l_p(T, P) dP \quad (15)$$

Pour une même transformation, les expressions (3) et (15) de δQ sont strictement équivalentes, soit, en omettant les dépendances en les variables du problème :

$$n C_v dT + l_v dV = n C_p dT + l_p dP \quad (16)$$

Le système étant divariant, la variable d'état V peut en particulier être différenciée en fonction des variations dT et dP :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (17)$$

En injectant cette dernière relation dans l'expression (16), il vient :

$$\left[nC_v + l_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + l_v \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = nC_p dT + l_p dP \quad (18)$$

Par identification des facteurs de dT , on trouve alors une première relation entre les coefficients calorimétriques, dite relation de Mayer généralisée :

$$C_p - C_v = \frac{l_v}{n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (19)$$

Or, de façon analogue aux identifications (6) et (7), on peut, en considérant la différentielle $dS = \delta Q(T, V)/T$, proposer la relation suivante :

$$l_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (20)$$

Le problème réside alors en l'absence d'expression explicite $S(T, V)$. Ainsi cherche-t-on une fonction d'état des variables (T, V) . En repartant du premier principe en système fermé (2), on peut montrer que U est une fonction des variables (S, V) :

$$dU = T dS - P dV \quad (21)$$

On peut alors glisser vers les variables (T, V) en retranchant à U le produit $T S$, définissant la fonction d'état énergie libre F :

$$F = U - TS \quad (22)$$

La différentielle de F s'écrit en effet en fonction des variables (T, V) :

$$dF = d(U - TS) = -S dT - P dV \quad (23)$$

En appliquant de nouveau le théorème de Schwarz, cette fois à dF , on obtient une variante de la dérivée partielle intervenant dans la relation (20) définissant l_v :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (24)$$

Cette dernière expression permet d'accéder à une nouvelle formulation de l_v :

$$l_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (25)$$

Avec une loi de comportement de type $P(T, V)$, on pourra expliciter l_v ...

3.5. Mise en pratique

1. Rappeler l'équation d'état des gaz parfaits.
2. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz parfaits, rappeler la valeur donnée à la capacité calorifique molaire à volume constant d'un gaz en fonction des degrés de liberté attribués à la molécule considérée. Discerner les cas de molécules monoatomiques, diatomiques et triatomiques.

3. En développant l'expression (25) dans le cas d'un gaz parfait, donner l'expression de la chaleur latente l_v .
4. A partir de cette nouvelle expression de l_v , utiliser la relation de Mayer généralisée (19) pour exprimer $C_p - C_v$, toujours dans le cas d'un gaz parfait.
5. Intégrer la relation (14) pour aboutir à l'une des lois de Laplace du type $T^\alpha V^\beta = \text{constante}$, valable le long d'une transformation adiabatique réversible.
6. En déduire la fameuse variante $PV^\gamma = \text{constante}$.
7. En reprenant l'expression obtenue de $C_p - C_v$, retrouver la valeur théorique du rapport γ pour les gaz parfaits monoatomiques, diatomiques et triatomiques.
8. Donner la sensibilité de C_v aux variations de volume à température constante dans le cas d'un gaz parfait (*cf* relation (11)).

4. Résultats

Les résultats demandés seront consignés dans le tableau 4.

- Pour chacun des gaz, évaluer expérimentalement γ selon le protocole suivant :
 1. Lancer l'acquisition.
 2. Réaliser une compression depuis la butée haute du bras actionneur jusqu'à sa butée basse.
 3. Arrêter l'acquisition.
 4. Utiliser des axes logarithmiques pour représenter l'évolution de P en fonction de V .
 5. En déduire une évaluation de γ .
 6. Faire de même pour obtenir γ à partir de la représentation de T en fonction de V .

5. Discussion

5.1. Biases expérimentaux

Imaginer une manipulation vous permettant de vérifier que le système peut rigoureusement être qualifié de fermé.

De la même manière, créer une expérimentation donnant accès à une borne inférieure de l'échelle de temps caractéristique des transferts thermiques. Comparer cette valeur à la durée estimée de vos compressions et détentes. Discuter ainsi l'hypothèse d'adiabaticité des transformations réalisées.

De manière plus quantitative, on admettra l'expression du travail W_{12} reçu par le gaz le long d'une compression adiabatique réversible menant le gaz d'un état (V_1, P_1, T_1) à un état (V_2, P_2, T_2) :

$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (26)$$

Pour chacun des gaz, comparer cette valeur à l'intégrale donnée par le calcul de l'aire sous la courbe $P(V)$. En déduire une approximation de la chaleur "reçue" (au sens algébrique) Q_{12} par le gaz. Commenter.

Gaz	a	b
	[Pa.m ³ .mol ⁻²]	[m ³ .mol ⁻¹]
He	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$23,71 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$39,13 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$3,64 \cdot 10^{-1}$	$42,67 \cdot 10^{-6}$

FIGURE 3: Coefficients de Van der Walls

5.2. Limitations du modèle de gaz

Rappeler qualitativement le domaine de validité de la loi des gaz parfaits. Dans quel domaine des transformations réalisées la loi des gaz parfaits vous apparaît-elle alors discutable ? Comment le vérifier expérimentalement.

On peut penser améliorer la précision de la loi de comportement en ayant recours à la loi de Van der Waals. Le tableau 3 donne les valeurs des constantes du modèle de Van der Waals pour chacun des gaz considérés. On rappelle que l'équation d'état de Van der Waals s'écrit pour un gaz :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = n RT \quad (27)$$

On admettra sans démonstration que la relation de Mayer (19) appliquée à un gaz de Van der Waals prend alors l'expression suivante :

$$C_p - C_v = \frac{R^2 T V^3}{R T V^3 - 2a (V - b)^2} \quad (28)$$

Tracer l'évolution de $C_p - C_v$ le long d'une compression pour le CO₂. Qu'en déduire du γ du gaz dans ce cas. Conclure.

gaz	état initial			état final			γ global par 4.5 [-]	γ global par 4.6 [-]	travail adiabatique [J]	γ global échanges thermiques [J]
	P_1 [bar]	T_1 [°C]	V_1 [cm ³]	P_2 [bar]	T_2 [°C]	V_2 [cm ³]				
He										
N ₂										
CO ₂										

FIGURE 4: Tableau récapitulatif des résultats.

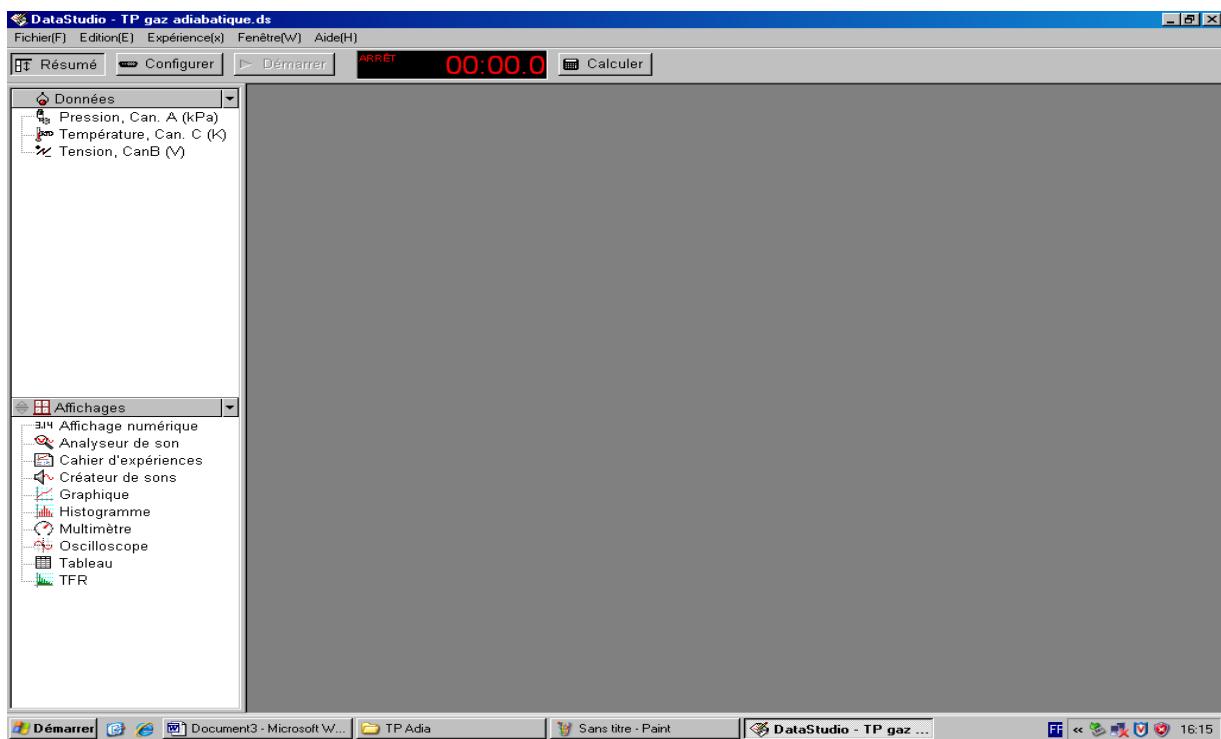


FIGURE 5: Page d'accueil du logiciel d'acquisition.

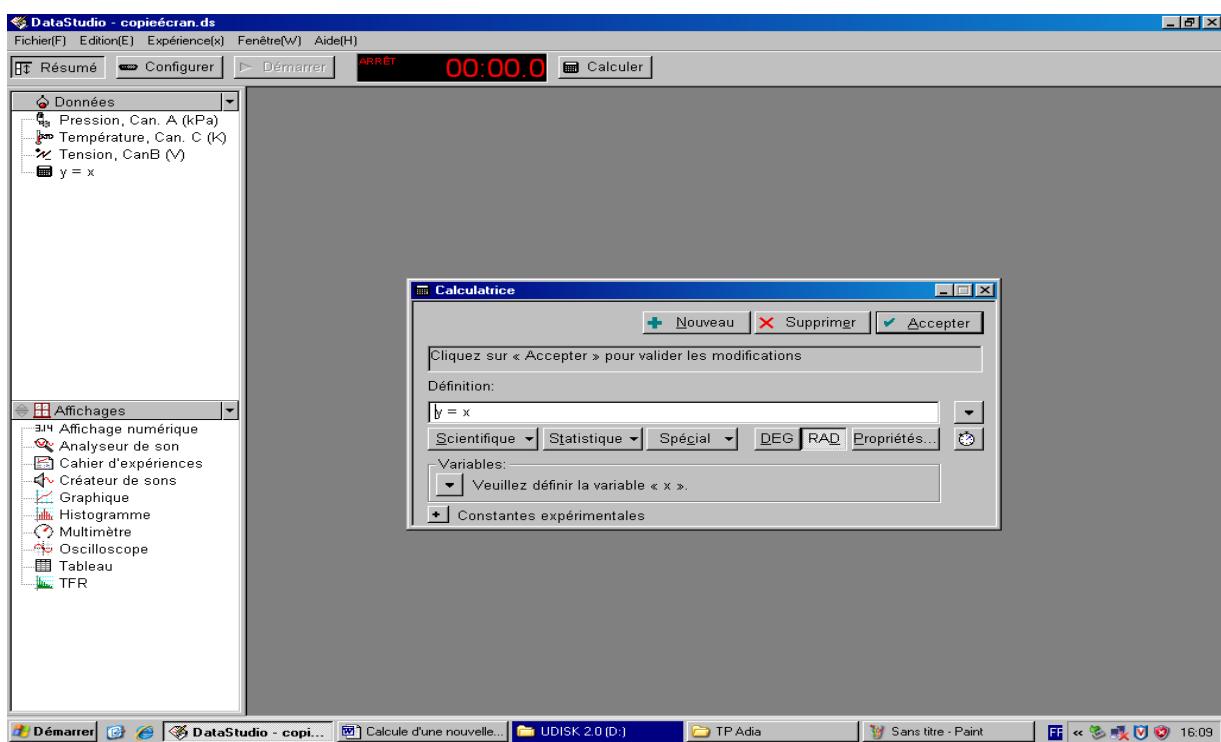


FIGURE 6

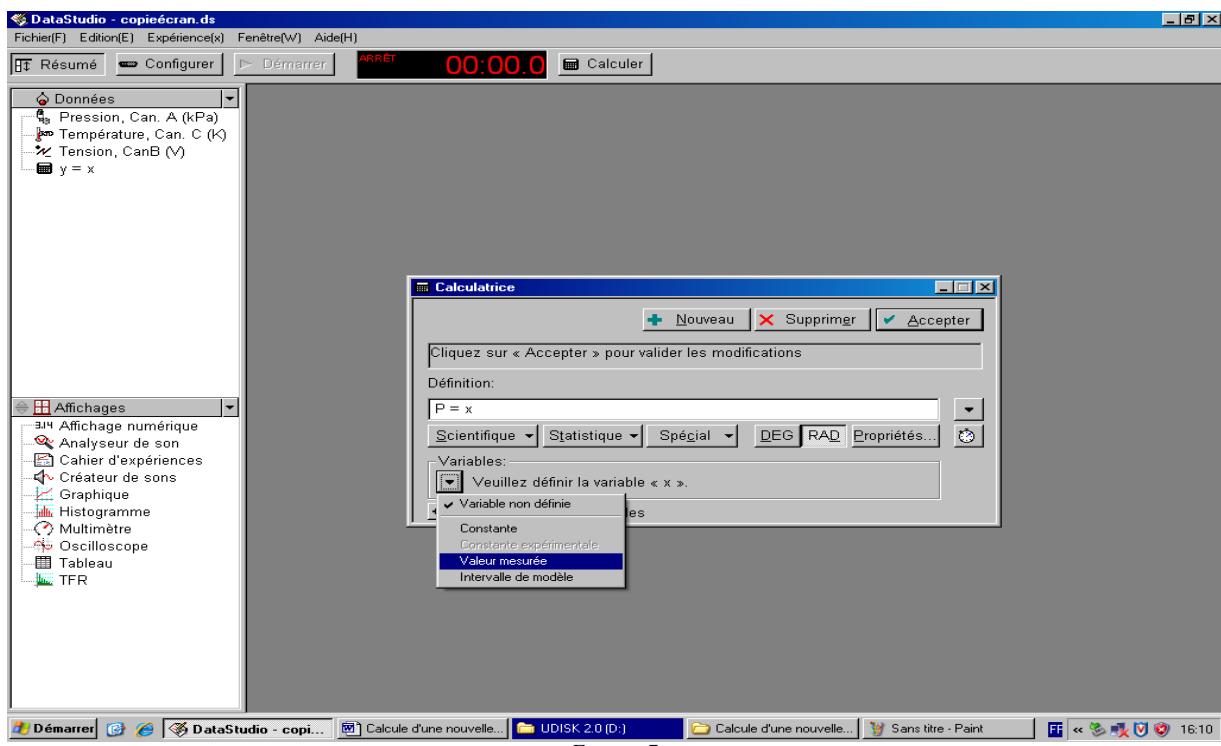


FIGURE 7

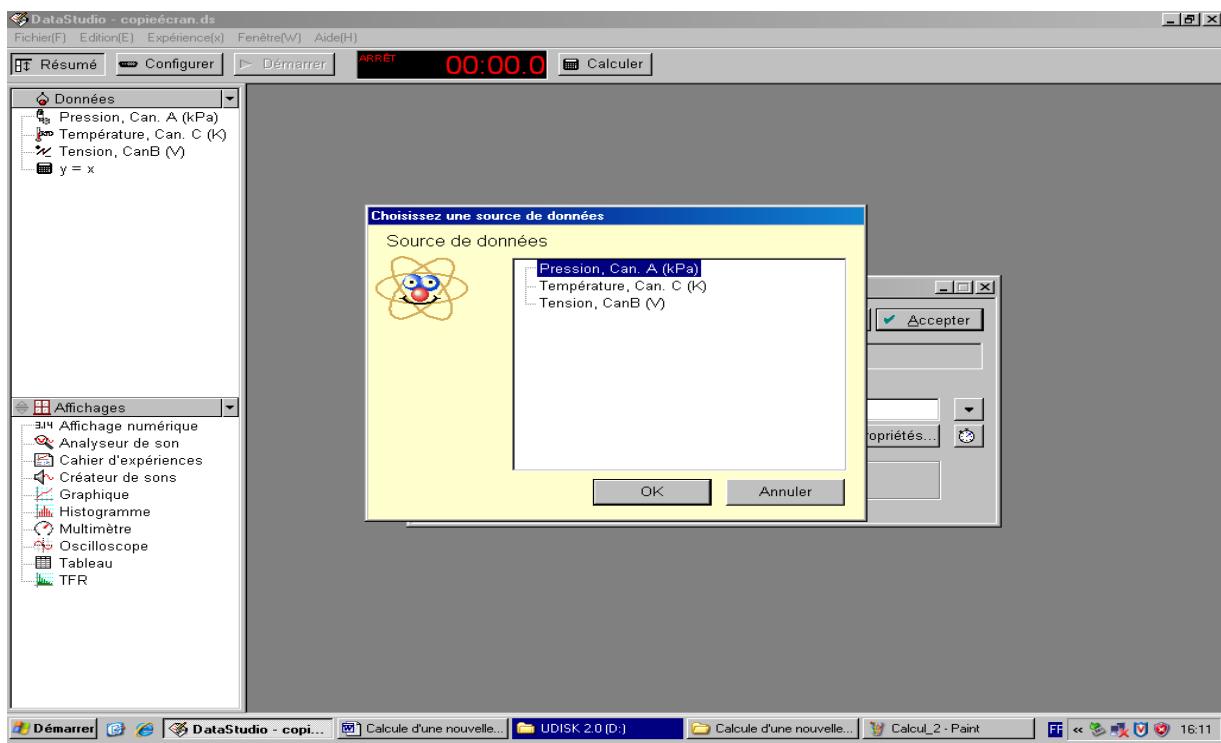


FIGURE 8

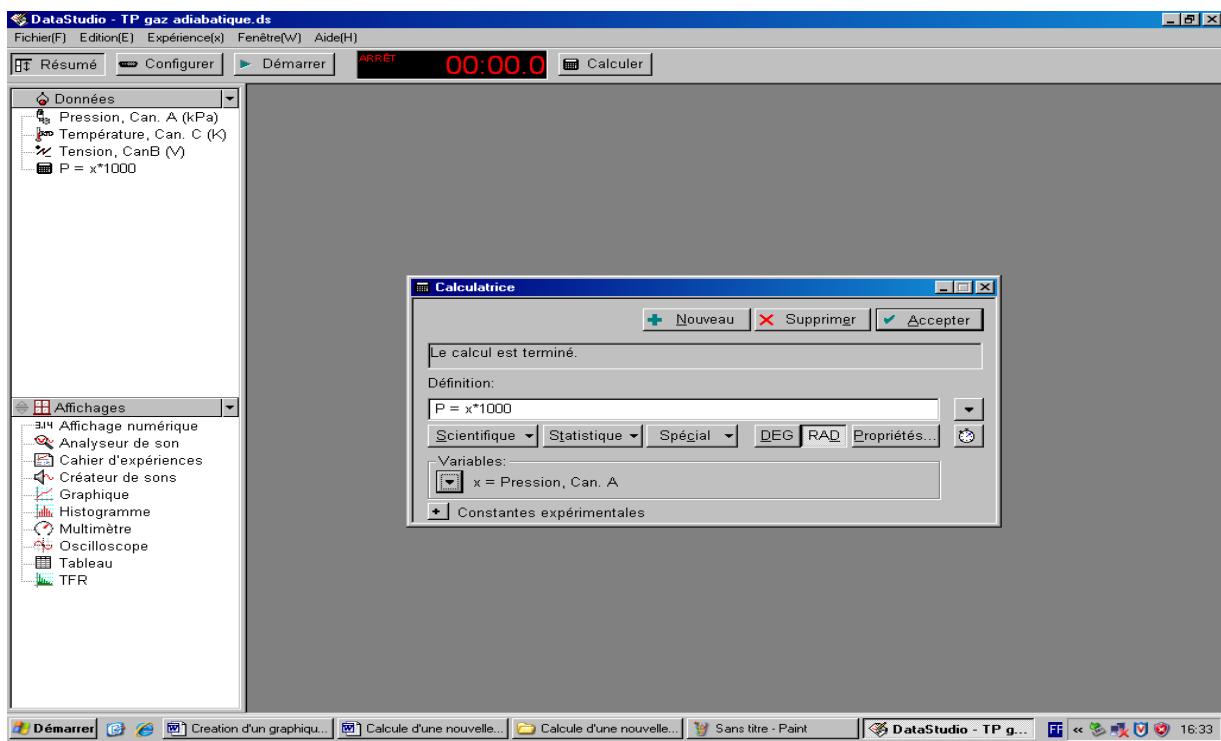


FIGURE 9

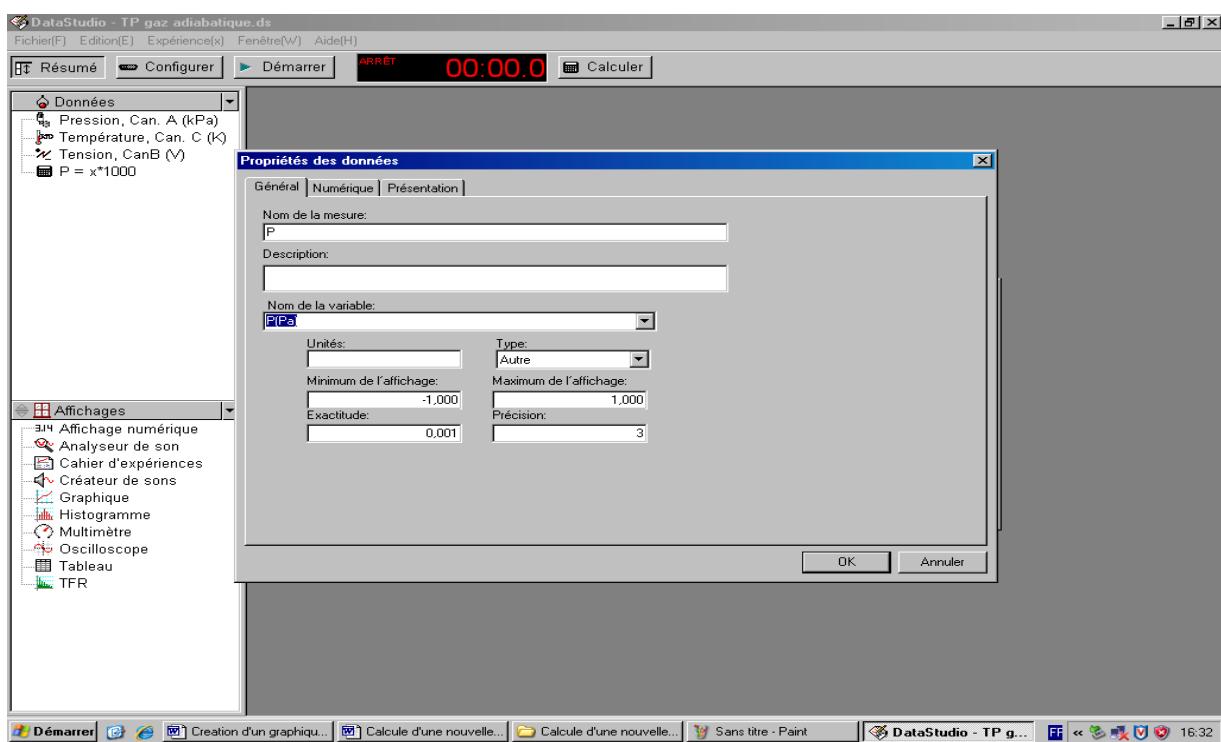


FIGURE 10