



PSL



SORBONNE
UNIVERSITÉ

université
PARIS-SACLAY

Centre interuniversitaire de préparation à l'agrégation de Montrouge

PHYSIQUE POUR LES CHIMISTES - THERMODYNAMIQUE

2022-2023

Bibliographie :

Pour l'instant juste un copié-collé des parties à insérer dans ce poly, à streamliner

- 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.

- Asch : *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Dunod, 1982

Table des matières

1	Thermométrie	4
1.1	Notion d'échelle thermométrique	4
1.2	Méthodes de mesure	4
2	Calorimétrie	6
2.1	Valeur en eau du calorimètre	6
2.2	Mesure d'une capacité thermique par la méthode des mélanges	7
3	Changements d'états de corps purs	8
3.1	Mise en évidence de l'énergie mise en jeu	8
3.2	Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'eau	8
3.3	Isothermes du SF ₆	9

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 6 "Thermodynamique : premier et second principes" et 13 *Transferts thermiques*, mais aussi 23 *Mesures et incertitudes*. Il faudra faire attention au temps (la thermo, c'est lent !) et bien lire le polycopié avant de venir en TP, pour pouvoir anticiper les manipulations à faire d'avance (par exemple s'il faut faire bouillir de l'eau, et plus encore s'il faut attendre qu'elle refroidisse...). 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 donc :

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

Dans ce TP, on s'intéresse en premier lieu aux divers instruments permettant de mesurer une température (sonde à résistance de platine, thermistance, thermocouples), puis on aborde les questions de calorimétrie, en commençant par des mesures de capacités thermiques et en discutant ensuite des changements d'état, notamment par la mesure de chaleurs latentes).

1 Thermométrie

1.1 Notion d'échelle thermométrique

Il existe plusieurs définitions de la température thermodynamique (à partir du gaz parfait, du rayonnement du corps noir ou du rendement thermodynamique d'une machine ditherme réversible, par exemple), mais leur mise en œuvre expérimentale n'est pas toujours simple. Actuellement, on réalise en pratique l'échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) à partir de différents systèmes en fonction de la plage de température considérée.

- On définit d'abord 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 enfin la température T_{90} de l'EIT-90 suivant la gamme de température considérée (en notant qu'elles se recouvrent) :
 - 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 solidification de l'argent (1234,93 K), 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 solidification 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 cette échelle de température, mettant par exemple en œuvre des thermomètres à résistance de germanium (un semi-conducteur) ou de platine (un métal), des thermomètres à pression de vapeur saturante, des thermocouples à base d'alliages métalliques (chromel-alumel), etc.

1.2 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 de "chocs" entre les ions du métal et les électrons de conduction, 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, montée dans un support en cuivre et en Téflon, et précisément calibrée, on déduit la température à l'aide de tables de conversion (voir la notice - attention au modèle que vous utilisez, il peut être différent de celui de cette notice). Généralement, une valeur de référence est donnée à 0°C, 100 Ω ou 1 k Ω . La mesure de la résistance peut se faire directement avec un ohmmètre (si la résistance n'est pas trop faible), ou bien avec un ampèremètre et un voltmètre en montage "4 points" (si la résistance est faible, donc à basse température). Attention, il faut limiter le courant de mesure pour éviter d'abîmer la sonde (la notice indique une valeur typique de courant à faire circuler), et pour perturber le moins possible la mesure à cause de l'auto-échauffement par effet Joule. On trouvera dans la notice le coefficient d'autoéchauffement permettant de faire les corrections éventuelles. Pour limiter le courant, on peut placer une autre résistance R' en série avec la sonde.

Expérience : Effectuer des mesures de la résistance de platine lorsqu'elle est plongée dans un grand cristalliseur rempli d'un mélange eau-glace, et lorsqu'elle est plongée dans un bain thermostaté chaud (utiliser celui de la manipulation sur les isothermes du SF_6). Contrôler que la mesure est cohérente avec un thermomètre utilisant un autre principe de mesure (voir plus bas pour un protocole plus détaillé).

- Thermistances

Au contraire des métaux, la résistance des semi-conducteurs diminue à haute température, approximativement suivant la loi ¹ $R = Ae^{B/T}$. 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, appelée thermistance dans ce cas-là. Le coefficient B est relié au "gap" du semi-conducteur, lorsque celui-ci n'est pas dopé.

Expérience : On dispose de thermistances, dont on consultera avec profit la notice. Faire les mêmes mesures qu'avec la résistance de platine.

- 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 provoque l'apparition d'une différence de potentiel entre les deux extrémités du circuit. Un thermocouple met à profit cet effet en étant 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, mesurée avec un voltmètre, est proportionnelle à la différence de température $T - T_R$, le coefficient de proportionnalité dépendant des métaux constitutifs.

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-alumel². C'est un thermocouple très stable dont la loi $\Delta V(T)$ est très proche d'une loi linéaire (pouvoir thermoélectrique d'environ 40 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$). On l'utilise de -200°C à $+1100^\circ\text{C}$. Ces thermocouples sont dits "de type K". Attention au branchement des thermocouples sur les boîtiers : remarquez que les fiches ne sont pas symétriques (les deux broches sont de tailles différentes).

Expérience : On peut utiliser le thermocouple afin de faire 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 utilise le thermocouple étalonné comme référence

1. En réalité, la loi est plutôt en $R = AT^{-3/2}e^{B/T}$ comme indiqué ici

2. C'est-à-dire que l'un des fils est en chromel, un alliage à base de nickel et de chrome, et l'autre fil, qui lui est soudé, est en alumel, un autre alliage à base de nickel et d'aluminium.



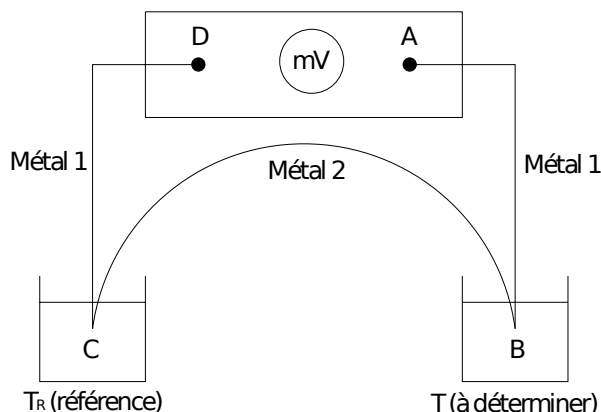


FIGURE 1 – Schéma de principe d'utilisation des thermocouples.

de température. Tracer la courbe via QtiPlot et réaliser un ajustement de la loi reliant résistance et température en utilisant la formule indiquée dans la notice de la sonde de platine. On pourra également déterminer d'autres caractéristiques de ce capteur comme sa résolution, sa justesse, sa fidélité, 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 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'illustrer quantitativement vos leçons de thermodynamique. On trouvera des protocoles expérimentaux semblables à ceux de ce polycopié dans le Duffait ("Expériences de physique au CAPES").

2.1 Valeur en eau du calorimètre

Ces expériences consistent à utiliser un calorimètre, qui dans l'idéal isole son contenu du monde extérieur et dans lequel on peut suivre les variations de température aisément. Un calorimètre parfait aurait des parois parfaitement calorifugées interdisant tout échange de chaleur entre le calorimètre et l'extérieur. On se placera dans le cadre de cette hypothèse, qui est valide tant que le temps de l'expérience est suffisamment court pour que les pertes soient négligeables. En effet, les parois du vase de Dewar du calorimètre sont métallisées pour limiter les échanges par rayonnement, et le quasi vide entre les parois interne et externe du Dewar limite fortement les échanges thermiques par conduction et convection. Evidemment, il y aura toujours des pertes, notamment via le couvercle du calorimètre, 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, c'est-à-dire la masse d'eau dont la capacité thermique équivaldrait 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 $4,185 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Expérience : Mettre une masse d'eau m_1 à la température ambiante dans le calorimètre (attention à utiliser celui marqué ENSP 4134, dont la valeur en eau est tabulée dans la notice, plutôt que celui marqué ENSP 4463/4464,



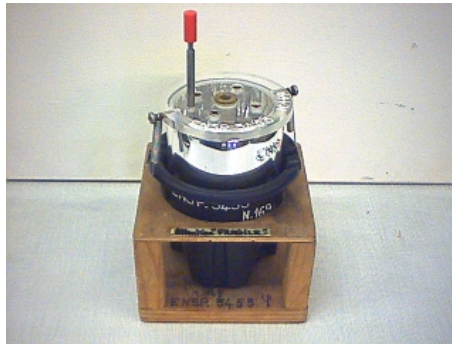


FIGURE 2 – Calorimètre

pour lequel on n'a pas cette information). Remarque : choisir la masse m_1 de telle sorte que trois fois le volume correspondant tienne dans le calorimètre. Attendre l'équilibre thermique avec le calorimètre (lorsque la température mesurée n'évolue plus sensiblement). On note T_1 cette température d'équilibre, qu'il convient de mesurer. Préparer une masse m_2 d'eau (choisir $m_2 \approx 2m_1$) à une température T_2 plus élevée (choisir $T_2 \approx T_1 + 10^\circ\text{C}$). On mesurera m_2 et T_2 après homogénéisation de la température. Ajouter cette masse d'eau dans le calorimètre, homogénéiser le mélange en l'agitant et attendre l'équilibre thermique (mais ne pas trop attendre en raison des pertes mentionnées plus haut). Mesurer la température finale T_f .

Le calorimètre et son contenu formant un système adiabatique sur une échelle de temps pas trop longue, la chaleur reçue par la système entre l'instant initial de mélange et l'homogénéisation de la température est nulle, $Q = 0$. Or cette chaleur peut s'écrire comme la somme de celles reçues par chacun des deux sous-systèmes, l'eau et le calorimètre à la température initiale T_1 d'une part, et l'eau ajoutée à la température T_2 d'autre part. Chacune de ces quantités s'écrit comme le produit de la capacité thermique par la variation de température³. On a donc

$$(\mu + m_1) c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) = 0 \quad (1)$$

On en tire directement que la valeur en eau du calorimètre est donnée par la relation⁴ :

$$\mu = \frac{m_1 (T_1 - T_f) + m_2 (T_2 - T_f)}{T_f - T_1} \quad (2)$$

À partir des mesures de masse et de température faites, en déduire cette valeur en eau du calorimètre et comparer avec la valeur indiquée sur la notice.

2.2 Mesure d'une capacité thermique par la 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 avec le calorimètre désormais caractérisé, comme la mesure de la chaleur latente de fusion de la glace ou bien celles de capacités thermiques d'autres solides.

Expérience : Placer dans le calorimètre une masse m_{eau} d'eau, à température ambiante. La masse m_{eau} doit être suffisante pour pouvoir y plonger le morceau de cuivre mais pas trop grande non plus, pour éviter un débordement. Attendre que la température T_1 de l'ensemble eau+calorimètre se stabilise, puis mesurer cette température. Plonger d'abord ce morceau de cuivre de masse M ⁵ (que l'on peut tenir avec une corde, laquelle sera négligée dans les calculs) dans un premier bain thermostaté à température T_2 (typiquement autour de 40°C , 45°C maximum pour éviter un choc thermique avec le vase de Dewar, qui est fragile). Cette étape doit être suffisamment longue pour que le morceau de cuivre ait à coup sûr atteint la température T_2 du bain. Placer alors **très doucement** le morceau

3. Il faut supposer que les capacités thermiques ne dépendent pas (trop) de la température dans le domaine considéré.

4. On remarque que si la valeur en eau du calorimètre était nulle, la température finale atteinte serait la moyenne de T_1 et T_2 , pondérée par les masses m_1 et m_2 , ce qui n'est pas pour nous surprendre.

5. Ne pas oublier de mesurer cette masse.

de cuivre ainsi chauffé dans le calorimètre, **sans le lâcher** pour ne pas casser le vase de Dewar, puis attendre que l'équilibre thermique soit atteint et mesurer la température finale T_f .

Par le même calcul que précédemment, et en supposant toujours toutes les capacités thermiques indépendantes de la température dans le domaine d'étude, on montre alors que la capacité thermique du morceau de cuivre est donnée par la relation :

$$C_{\text{cuivre}} = (\mu + m_{\text{eau}})c_{\text{eau}} \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_f} \quad (3)$$

Déduire de cette relation et des mesures effectuées la capacité thermique du morceau de cuivre considéré, en tenant compte des incertitudes. Pour améliorer celles-ci, on pourra éventuellement répéter l'expérience. En déduire la capacité thermique molaire du cuivre (connaissant sa masse molaire, $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$) et la comparer aux valeurs trouvées dans les tables. On pourra également comparer à la loi de Dulong et Petit, selon laquelle, pour la plupart des solides et pour des températures usuelles, on a $C_{\text{mol}} = 3R$ avec $R = 8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits. Trouvez-vous une valeur de la capacité thermique plus ou moins grande que la valeur théorique attendue ? Voyez-vous une explication à cet écart ?

3 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 à la transition entre une phase liquide et une phase gazeuse mais d'autres expériences avec de la glace peuvent éventuellement être réalisées.

3.1 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 par rapport aux 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 ce kilogramme d'eau liquide déjà à 100°C vers 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 de l'acétone s'accompagnant d'une absorption d'énergie (la chaleur latente de vaporisation est positive), cette énergie est prise au réservoir du thermomètre, dont la température baisse alors nécessairement.

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.

3.2 Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'eau

Le principe de cette mesure consiste à fournir une puissance électrique $\mathcal{P} > 0$, contrôlée, à une masse d'eau placée dans un calorimètre résistant à 100°C ⁶ par l'intermédiaire d'une résistance chauffante (thermoplongeur). À l'aide d'une balance électronique on mesure l'évolution $m(t)$ de la masse d'eau au cours du temps. L'énergie électrique reçue pendant un temps dt , à savoir $\mathcal{P}dt$, est utilisée pour vaporiser l'eau. En notant ℓ_{vap} son enthalpie massique de vaporisation, on a alors⁷ $\mathcal{P}dt = -(dm)\ell_{\text{vap}}$. Cette relation néglige les fuites thermiques, dont on note la puissance $\mathcal{P}_f < 0$. Elle est négative car pour le système considéré, à savoir l'eau, il y a une perte d'énergie vers l'extérieur. Plus rigoureusement, on a donc $\mathcal{P} + \mathcal{P}_f = -(dm/dt)\ell_{\text{vap}}$, mais on peut s'affranchir de ces pertes en comparant la

6. C'est celui qui est dans le support en bois, sans numéro d'inventaire.

7. On note que $dm < 0$.



vitesse d'évaporation de l'eau pour deux puissances de chauffage \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_2 (l'une des deux pouvant en principe être nulle). On a alors, sans difficulté,

$$\ell_{\text{vap}} = \frac{\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2}{\left(\frac{dm}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dm}{dt}\right)_1} \quad (4)$$

Sur le schéma suivant, les notations avec des indices "0" et "c" font respectivement référence à une puissance électrique fournie nulle et non nulle.

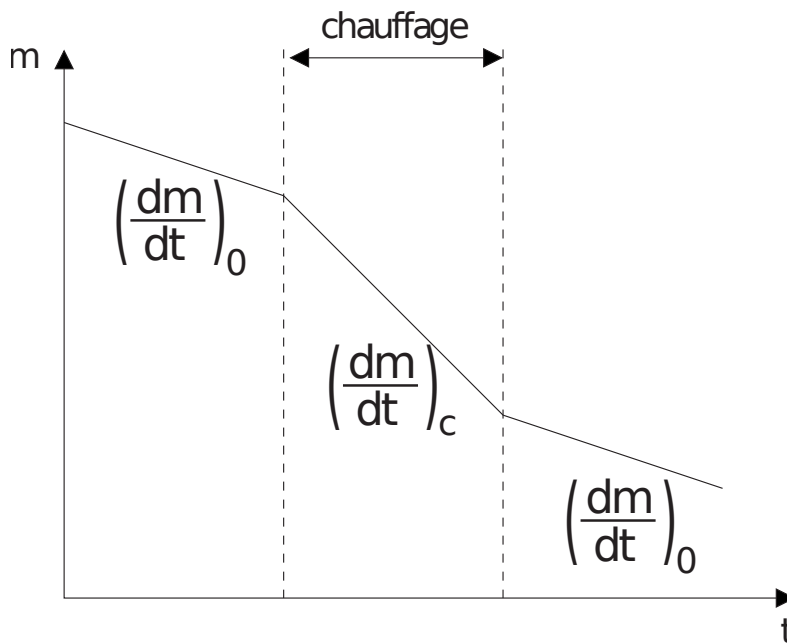


FIGURE 3 – Variation de la masse d'eau avec le temps

Expérience : Réaliser le montage expérimental représenté sur le schéma ci-dessous. On réglera l'horizontalité de la balance et on utilisera une potence adaptée pour que le thermoplongeur ne touche pas les parois du calorimètre. Le branchement du thermoplongeur se fait sur un alternostat dédié, via des fils de sécurité, comme indiqué sur la photo ci-dessous. On contrôle la tension délivrée et le courant parcourant le thermoplongeur via un voltmètre et un ampèremètre branchés sur le boîtier du thermoplongeur. **Avant de mettre sous tension, s'assurer que la molette de réglage de l'alternostat est sur "zéro" (à savoir en butée gauche) et faire contrôler le branchement par un enseignant ou un technicien. Il est fondamental que le thermoplongeur soit immergé avant d'y faire passer un fort courant, sous peine de l'endommager irréversiblement !** Tracer les courbes donnant la masse d'eau en fonction du temps. En déduire une valeur pour la chaleur latente de vaporisation de l'eau en tenant compte des incertitudes. Comparer à la valeur tabulée pour l'eau, qui est $\ell_{\text{vap}} \approx 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à 100°C .

3.3 Isothermes du SF6

[Très facultatif] Cette expérience n'a pas vraiment de place dans une leçon, d'autant que le matériel nécessaire n'est pas disponible à l'oral. Il est cependant intéressant de la faire, car elle peut avoir un grand intérêt pour l'écrit, les isothermes d'un fluide simple étant un grand classique.

On rappelle sur la figure ci-dessous l'allure des isothermes dans le diagramme de Clapeyron (pression, volume) pour un fluide simple.



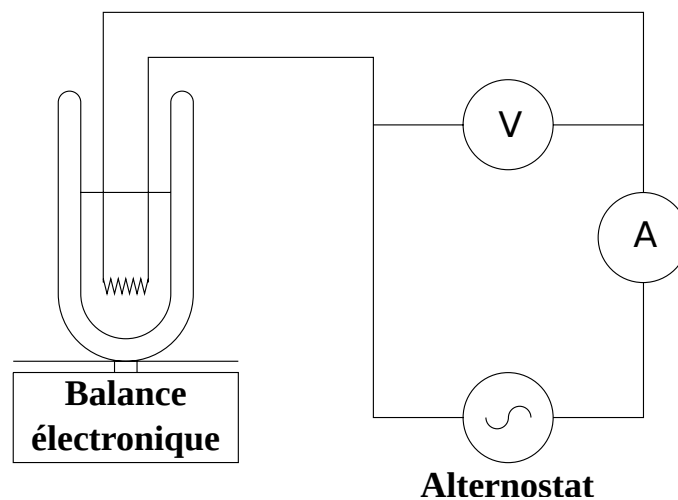


FIGURE 4 – Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'eau

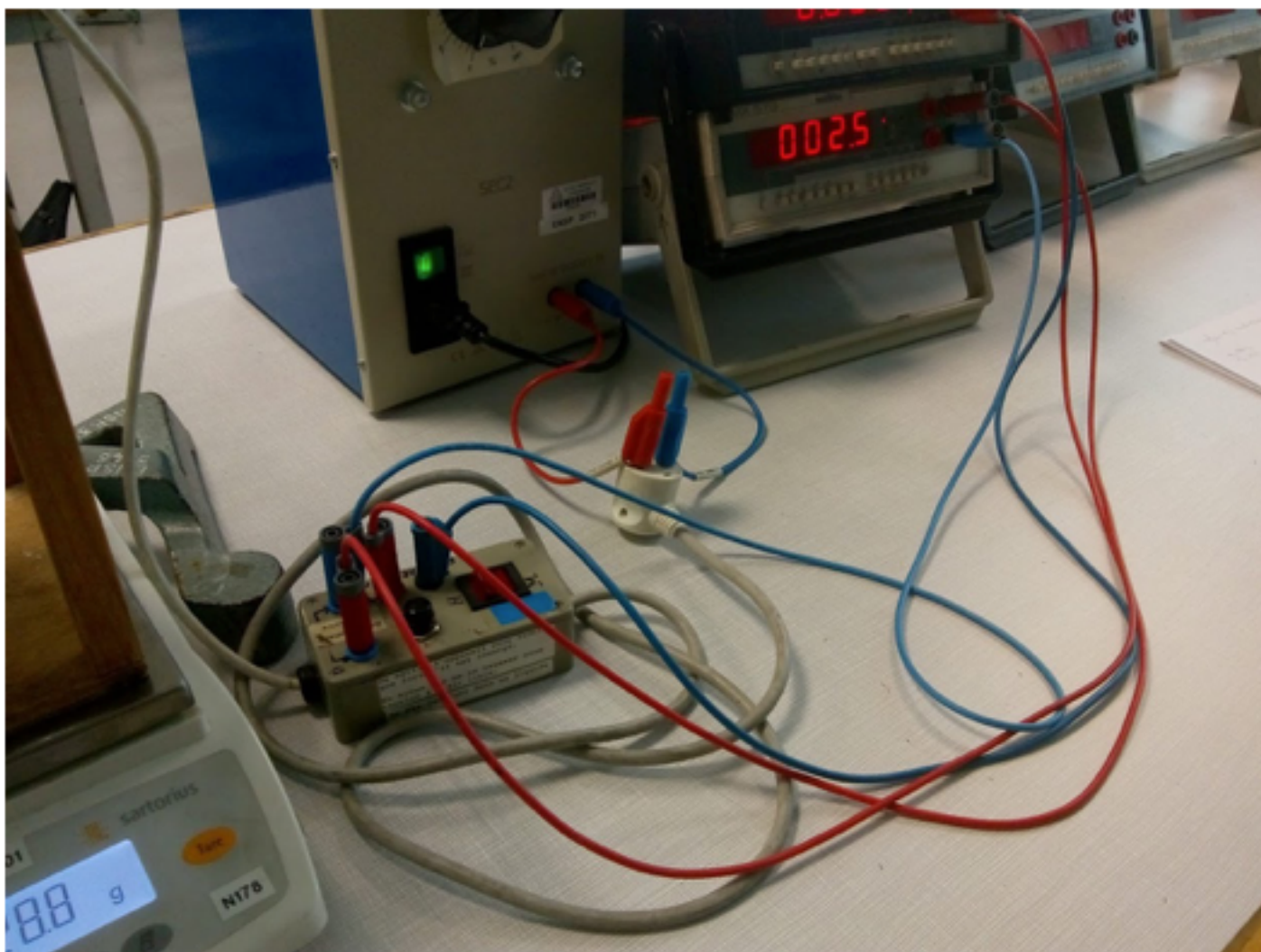


FIGURE 5 – Branchement du thermoplongeur

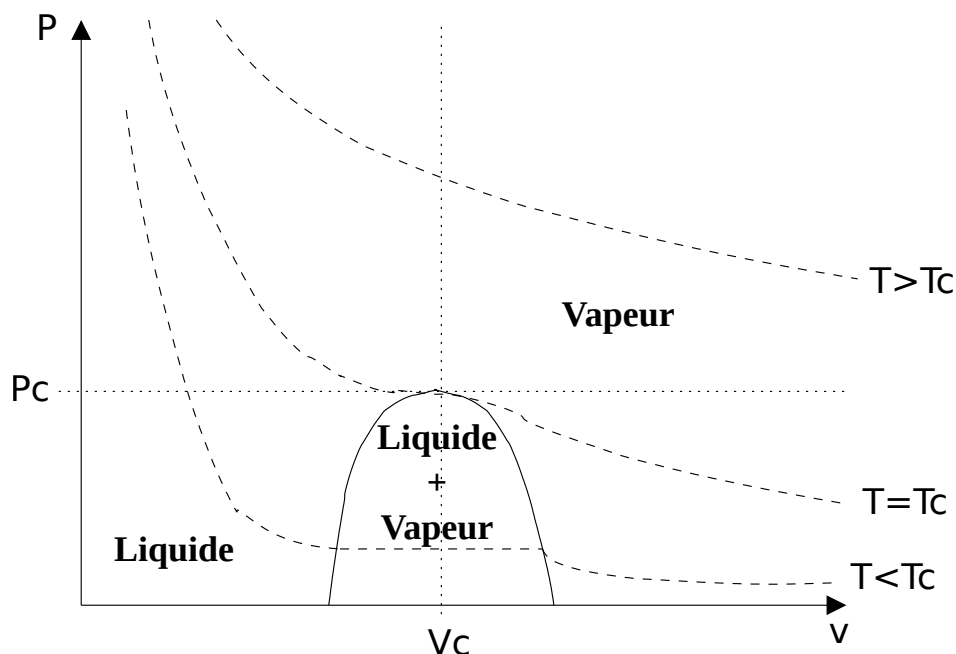


FIGURE 6 – Diagramme (P,v) d'un corps pur

Un dispositif expérimental permet de mesurer ces isothermes et de mettre en évidence la transition liquide-vapeur pour un fluide inerte (l'hexafluorure de soufre, SF_6). Le point critique du SF_6 a pour coordonnées $T_c = 45^\circ\text{C}$ et $P_c = 38\text{ bar}$. Le dispositif expérimental, représenté sur la figure ci-dessous, 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. On mesure le volume de SF_6 en relevant la position du ménisque du mercure sous le SF_6 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 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 que l'éprouvette soit entièrement recouverte d'eau lorsqu'on comprime le SF_6 . 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, notamment la section 7.3 pour ce qui est de la consigne de température). 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 dans la contre-cuve par un thermomètre au sommet de celle-ci.

Expérience : Fixer une température de consigne au bain thermostaté, entre la température ambiante et 50°C . Faire varier progressivement la pression et relever le volume de SF_6 correspondant. En pratique, en dessous de la température critique, il faut plutôt prendre le volume comme variable de contrôle et lire la pression correspondante à chaque point de mesure, puisqu'on cherche à observer 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. Un temps de mise à l'équilibre, difficile à estimer et variable, est parfois nécessaire. On procédera donc à des variations de faible amplitude et progressives. Réitérer l'opération pour plusieurs températures de consigne⁸ afin de tracer quelques isothermes du SF_6 dans le diagramme de Clapeyron $P = f(V)$ et **caractériser une transition de phase du premier ordre**. On pourra ensuite, éventuellement, tracer les courbes de rosée et d'ébullition.

8. On procédera par températures croissantes, car il est plus rapide d'atteindre l'équilibre dans ce sens.

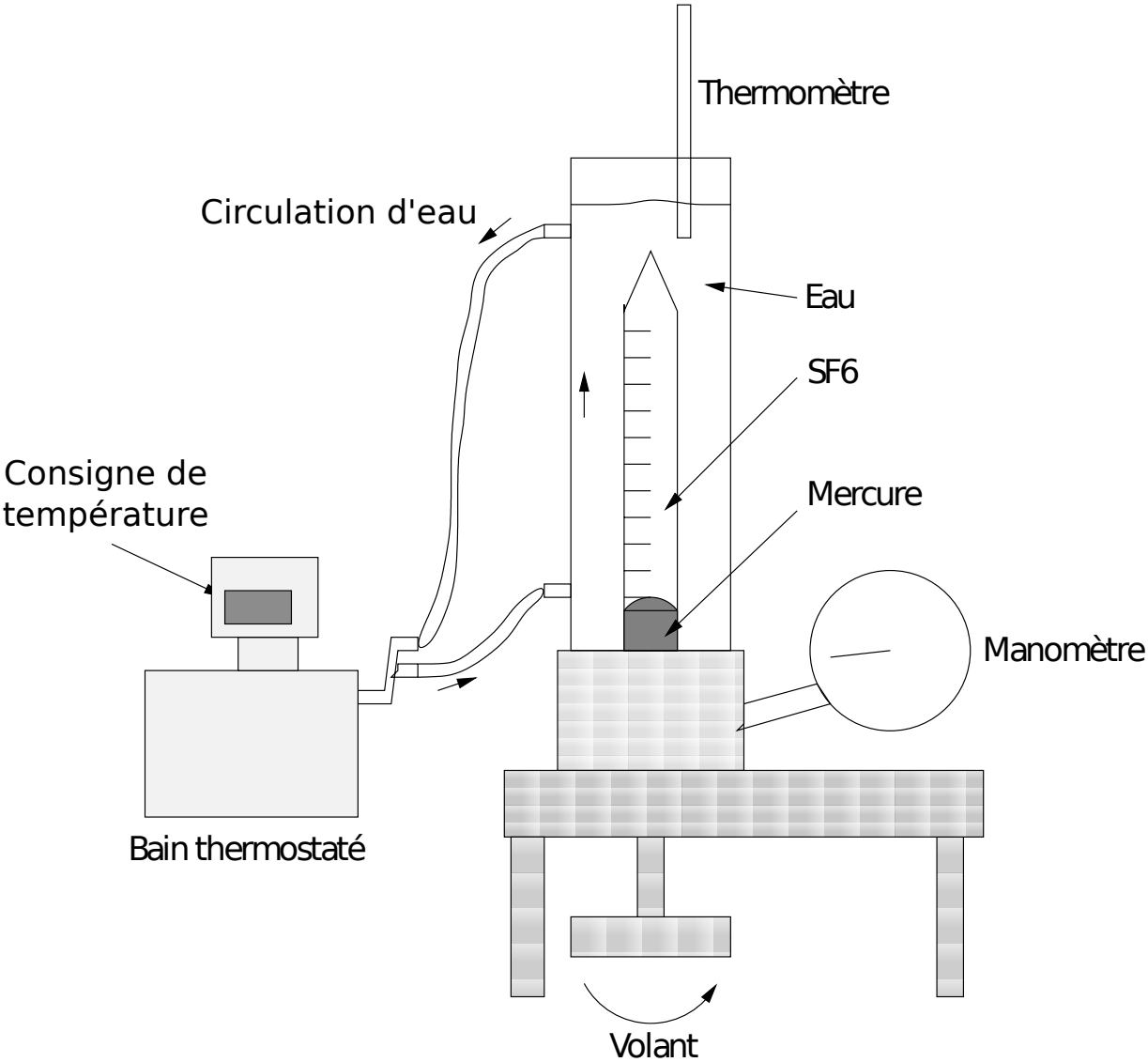


FIGURE 7 – Dispositif expérimental