

Thermodynamique : Vérification de la loi de Laplace

par Jean-Pierre SIMOND et André DEIBER
Lycée Fustel de Coulanges - 67000 Strasbourg
G.R.E.S.E.P Groupe de Recherche de l'IUFM d'Alsace
et de l'Université Louis Pasteur

L'objectif de cet article est d'illustrer quelques propriétés des transformations d'un gaz parfait. L'expérience décrite s'adresse aussi bien aux élèves de première que de mathématiques supérieures :

- les nouveaux programmes de première proposent en option, dans l'unité U_2 : Fluides et locomotion, l'utilisation de la relation de Laplace,
- en mathématiques supérieures, cela permet d'illustrer des modèles de bilans d'énergie, de préciser ce que peut signifier une transformation adiabatique, (les échanges d'énergie entre la paroi et le gaz sont évidemment non négligeables !!) et illustrer un des points du programme : «Vitesse d'évolution d'un système : constantes de temps associées aux divers paramètres d'un système évoluant vers un état final d'équilibre».

1. THÉORIE

Cette expérience comporte deux phases : l'air subit une compression brutale partiellement adiabatique suivie d'un réchauffement isochore de durée un peu plus importante. Il est possible d'ajouter une détente isotherme afin de constituer un cycle thermodynamique.

1.1. Transformation adiabatique réversible - Relation de Laplace

L'air utilisé sera, en première approximation considéré comme un gaz parfait. L'équation d'état est : $PV = nRT$ où P est la pression en Pa, T la température en K, n la quantité de gaz en moles, V le volume occupé par le gaz et $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}$, la constante des gaz parfaits.

Pour une transformation adiabatique quasi statique :

$$\delta Q = n \frac{R}{\gamma - 1} dT + p dV = n \frac{R}{\gamma - 1} dT + nRT \frac{dV}{V} = 0$$

d'où :

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

Si γ est **constant** :

$$\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = - \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

$$T^{(\gamma - 1)} V = T_0^{(\gamma - 1)} V_0 \text{ soit : } \boxed{T^{(\gamma - 1)} V = \text{cte}}$$

Compte tenu de l'équation d'état $PV^\gamma = \text{Cte}$: on retrouve l'équation de Laplace.

1.2. Bilan énergétique

Lors d'une transformation isochore élémentaire, $dU = n C_V dT = \delta Q + \delta W = \delta Q$ puisqu'il n'y a pas variation du volume.

Les échanges thermiques se font à travers la paroi : la chaleur se dissipe dans le milieu extérieur à travers sa surface latérale.

On prendra pour modèle que le débit de perte est proportionnel à la surface latérale et à la différence de température $T - T_0$ entre le gaz et l'extérieur. On notera h , la constante de proportionnalité :

$$nC_V dT = - h S (T - T_0) \frac{dT}{dt} = - \frac{hS}{nC_V} (T - T_0) = - \frac{T - T_0}{\tau}$$

où τ est la constante de temps de relaxation thermique :

$$\tau = \frac{nC_V}{hS}$$

où C_V est la capacité calorifique molaire.

$$\boxed{T = T_0 + (T_i - T_0) \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right)}$$

Comme le gaz est supposé parfait, $P = \frac{nR}{V} T$: le refroidissement étant isochore, la pression est proportionnelle à la température.

$$P = P_0 + (P_i - P_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

1.3. Détente isotherme

En réalisant une évolution d'une durée grande devant le temps de relaxation thermique du gaz avec la paroi, on peut considérer celle-ci comme isotherme. En pratique, il suffit de prendre une durée de l'ordre de la dizaine de secondes.

2. MONTAGE

2.1. Matériel

L'expérience nécessite le matériel suivant :

- une planche en bois 1 m × 15 cm × 2 cm pour fabriquer un support (fabrication maison),
 - une seringue de 60 cm³ (achetée en pharmacie),
 - un capteur de pression MÉCACEL,
 - un ampli-physique MÉCACEL,
 - deux voltmètres numériques (un des voltmètres est optionnel ainsi qu'un boîtier de raccordement),
 - un flacon laveur de 250 ml,
 - un boîtier Orphy 8 bits,
 - un ordinateur,
 - le logiciel Regressi,
- et du temps....

2.2. Montage

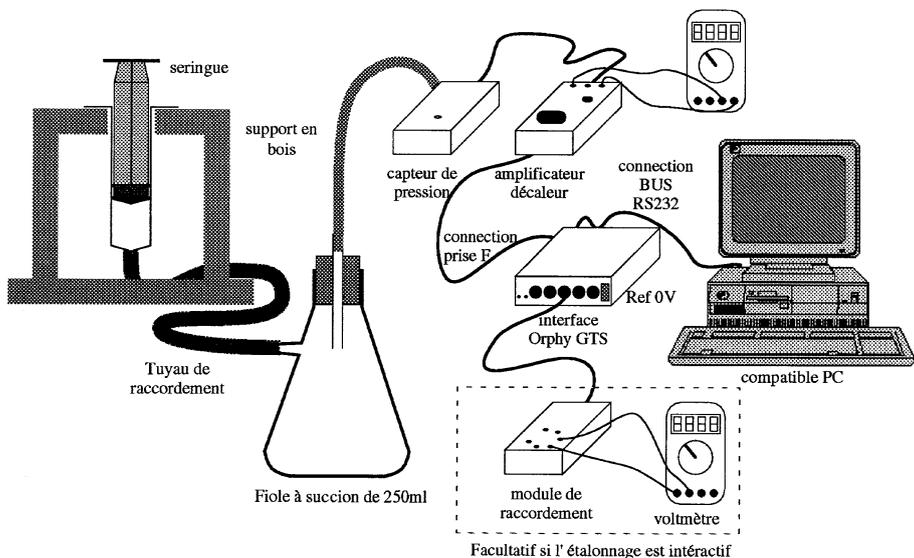


Figure 1

3. MANIPULATION

3.1. Étalonnages préalables

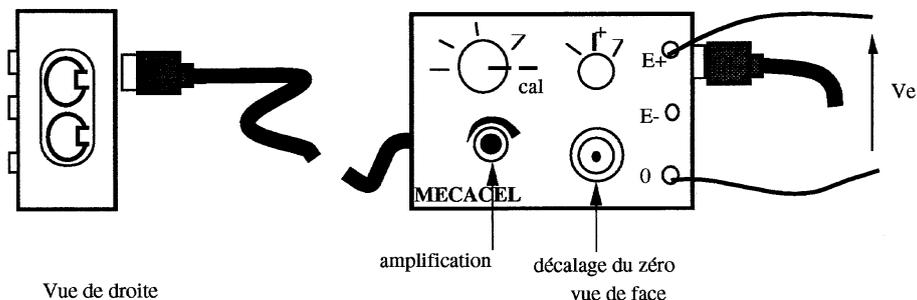
Le logiciel utilisé est le logiciel Regressi, version 92.

Le premier réglage est l'étalonnage de la pression. Le capteur utilisé est un capteur de commerce Mécacel. Le constructeur garantit que la caractéristique est linéaire, 1,5 bar correspondant à 5 volts à 1 % près soit 0,3 bar/volt.

Toutefois, la pression mesurée varie entre 0,95 et 1,3 bar environ. La résolution étant de 6 mbar (1,5 bar/256 échelons), on utilise environ soixante divisions de la carte d'acquisition. Pour bénéficier d'une plus grande plage, on rajoute à la sortie du capteur de pression un ampli décaleur, le signal de sortie de l'ampli étant relié à l'entrée (F) d'Orphy.

Attention

- Il faut vérifier que le filtre 50 Hz ne soit pas branché, cela déforme le signal.
- Ne pas se tromper sur les branchements, l'entrée de l'amplificateur est notée sur la figure 2.

**Figure 2**

La tension à la sortie est alors : $V_S = A (P - P_0)$. On a pris une amplification de l'ordre de 5.

Le décalage correspond à environ $V = 3,15$ V soit $P_0 = 0,945$ bar.

L'étalonnage se fait alors manuellement (non interactif). Le premier voltmètre placé à l'entrée de l'ampli vous donne la tension aux bornes du capteur de pression et le deuxième voltmètre récupère le signal de l'entrée F via la voie D. Il suffit de relever deux points puisque l'on sait que la caractéristique est linéaire.

Par exemple, $V_e = 3,8$ V ceci correspond à $P = 3,8 \text{ V} \times 0,3 \text{ bar/V} = 1,14$ bar : on fait correspondre à V_S la valeur 1,14 bar.

On doit ensuite déterminer le volume final à savoir le volume de l'erenmeyer mais aussi le volume résiduel du capteur et du tuyau de raccordement. Pour cela, on utilise la loi de Mariotte : $PV = \text{cte}$ lorsque la variation de température est nulle. A l'aide d'Orphy, on relève les valeurs de P lorsque le volume de la seringue, ΔV varie 0 à 55 cm^3 . La valeur ΔV est entrée au clavier en abscisse et P est mesurée directement après étalonnage. Le volume total est : $V_0 + \Delta V$ où V_0 est le volume final à déterminer.

Alors, $V_0 + \Delta V = \frac{nRT}{P}$ soit $\Delta V = \frac{nRT}{P} - V_0$. Si on trace $\Delta V = f\left(\frac{1}{P}\right)$, on obtient une droite affine dont l'intersection à l'origine est $-V_0$: la régression linéaire donne $V_0 = 333 \text{ cm}^3 \pm 2 \text{ cm}^3$ (voir figure 3).

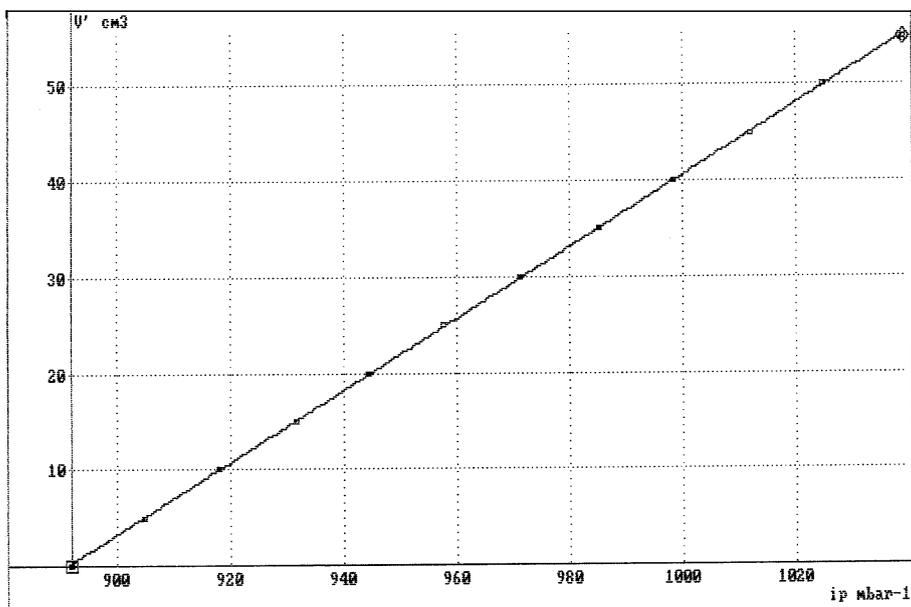


Figure 3 : Caractéristique $PV = \text{cte}$ - Détermination de V_0 .

3.2. Préparation de l'acquisition

Abscisse : temps

Voie : nombre : 1 ; voie : EA2

Nom : P ; unité : bar

Étalonnage non interactif (déjà fait)

Enregistreur : durée : 900 ms ; 180 mesures,

Déclenche : clavier

Pages : plusieurs pages

3.3. Acquisition des données

On étudie successivement cinq diminutions de volume ΔV , $\Delta V = 55, 45, 35, 25$ et 15 cm^3 .

Chaque mesure a été doublée pour vérifier la reproductibilité et vérifier qu'il n'y a pas de fuite, la première expérience ayant été refaite à la fin. Le volume de 5 cm^3 est trop faible pour donner des résultats significatifs.

On travaille pour un même nombre de moles, fixé pour toute les pages (on n'ouvre pas le système entre chaque mesure).

On tire sur le piston de la seringue jusqu'au volume ΔV souhaité, la pression P diminue jusqu'à P_1 . On relève sa valeur puis on lance l'acquisition et on enfonce très rapidement le piston puis on le maintient à sa position la plus basse. On recommence pour plusieurs ΔV . Relever la température de la pièce pour être sûr qu'elle ne varie pas pendant l'expérience.

4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

4.1. Recalibrage des courbes

Le début de la compression varie d'une page à l'autre puisque le déclenchement est manuel.

Orphy permet de faire un déclenchement synchronisé mais l'enregistrement effectif démarre environ 40 ms plus tard (25 ms selon le constructeur). Or, c'est l'ordre de grandeur de la durée de la compression et par conséquent, on perdrait la partie de la courbe qui nous intéresse.

Relever dans un tableau, les valeurs t_0 correspondant au démarrage réel de la compression et créer une constante t_0 dans Regressi à l'aide \coNstante\Nouvelle. L'unité est la seconde.

Créer ensuite une variable $t' = t - t_0$. Ainsi, toutes les compressions commencent pour $t' = 0$.

De même, créer deux constantes ΔV donnant la valeur de la diminution du volume de la seringue et P_1 de la pression avant la compression.

4.2. Évolution isochore

A l'aide de \Graphe\Coordonnés, passer en (P, t').

Pendant l'évolution isochore, on modélise la pression par :

$$P = P_e + (P_i - P_e) * \exp(-k * t')$$

P_e représente la valeur de la pression à l'équilibre. Le tableau ci-dessous vous donne un résumé des résultats obtenus :

Page	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta V(\text{cm}^3)$	55	55	45	45	35	35	25	25	15	15	55
$P_e(\text{bar})$	1,14	1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,14
$P_i(\text{bar})$	1,19	1,19	1,17	1,17	1,16	1,13	1,15	1,14	1,14	1,14	1,19
$k = \frac{1}{\text{tau}}$	4,19	3,82	3,48	3,76	3,70	3,80	3,11	2,81	2,74	2,04	4,04

On trouve en faisant des moyennes que $P_e = 1,13 \pm 5,5 \text{ m}$ et $k = 3,44 \pm 0,46$.

Normalement, toutes les pages doivent donner la même valeur de P_e car la température extérieure n'a (quasiment) pas varié pendant la durée de l'expérience et que la quantité de gaz reste la même :

$$P_e = \frac{n RT_0}{V_0}$$

De même, tau devrait être le même puisque la surface d'échange n'a pas varié.

Pour la modélisation, il ne faut retenir que les points dans la partie de refroidissement, au-delà des oscillations. On constate en effet, des oscillations⁽¹⁾ de la pression après la compression. Si les valeurs de P_e sont sensiblement les mêmes, il y a une forte variation de tau d'une page à l'autre. Les valeurs de tau dépendent fortement des points retenus, en particulier lorsque ΔV est faible. La modélisation se fait mal si on travaille pour de faibles variations de pressions car Orphy échantillonne (variation de P par palier). De plus, le modèle est manifestement simplificateur car les échanges sont complexes : le gaz cède de la chaleur au verre qui l'évacue par conduction vers l'extérieur. Le choix du modèle correspond au fait que la capacité calorifique du

verre est élevée par rapport au gaz. Il y a aussi évacuation de la chaleur par les tubes en caoutchouc.

Pour une classe de première, il n'est pas utile de faire une modélisation : la valeur de P_i peut être obtenue par extrapolation graphique en prolongeant simplement la courbe avec une règle (voir figure 4).

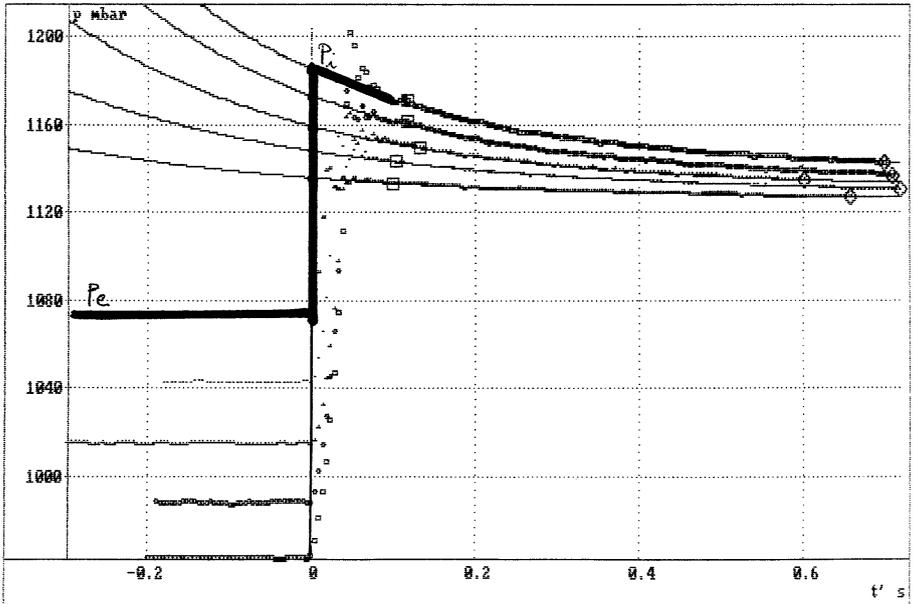


Figure 4 : Courbe $P(t)$: modélisation et extrapolation.

4.3. Vérification de la loi de Laplace

En passant, dans \Pages\Modèle, on retrouve l'ensemble des résultats.

P_i représente la valeur de la pression pour $t' = 0$, c'est-à-dire pour une compression très rapide où la quantité de chaleur échangée serait nulle. Le calcul est d'autant meilleur que la durée de relaxation thermique est grande devant la durée de compression. Cette durée dépend du rapport volume-surface⁽²⁾ du montage. Manuellement, nous ne pouvons réaliser la compression plus rapidement que 20 à 40 ms environ. Pour augmenter la durée de relaxation thermique, on a voulu

augmenter le volume du gaz mais cette fois, on est limité par la résolution et la précision du capteur de pression. Les variations relatives de volume sont alors trop faibles pour avoir un résultat significatif. Toutefois, il existe une nouvelle version d'Orphy 12 bits qui pourrait améliorer le résultat.

L'autre limite est que la transformation doit être suffisamment «quasi statique» pour que la pression du gaz soit en équilibre avec la pression mesurée. Ceci semble vérifié bien que le constructeur ne donne aucun renseignement sur la réponse temporelle du capteur.

Pour une math sup, on crée deux variables, $lv = \ln \left(\frac{V_0 + \Delta V}{V_0} \right)$ et $lp = \ln \left(\frac{P_1}{P_c} \right)$. Si on trace $lp = f(lv)$ on doit obtenir une droite de pente γ : on obtient par régression linéaire :

$$\gamma = 1,39$$

la valeur théorique (mesurée à partir de la vitesse du son) donne 1,41.

L'ordre de grandeur est correct. Il est normal de trouver une valeur inférieure car la durée de compression est de l'ordre 1/10 (mais inférieure) du temps de relaxation thermique. La transformation réelle est polytropique : PV^n entre l'isotherme et l'adiabatique donc $1 < n < 1,41$. Ce qui est bien le cas expérimentalement (voir figure 5).

Pour une classe de première, il suffit de créer un nouveau fichier avec les variables P_1 , P_i , V_0 et $V_0 + \Delta V$ puis calculer PV^γ avec $\gamma = 1,4$ (supposé connu) en deux points : $L_1 = P_1 (V_0 + \Delta V)^\gamma$ et $L^2 = P_1 (V_0)^\gamma$. Si on superpose L_1 et L_2 en fonction ΔV , on constate que les deux courbes se superposent pour les différentes conditions initiales, ce qui prouve la validité du modèle (voir figure 6). Cette exploitation peut être aussi faite à l'aide d'une simple calculette.

4.4. Tracé du cycle dans le diagramme de Clapeyron

L'évolution du volume est connu. Pour $t' < 0$, $V = V_0 + \Delta V$. Soit t_1 , le temps t' au bout duquel la compression est terminée. Ces valeurs sont entrées dans un tableau de constantes.

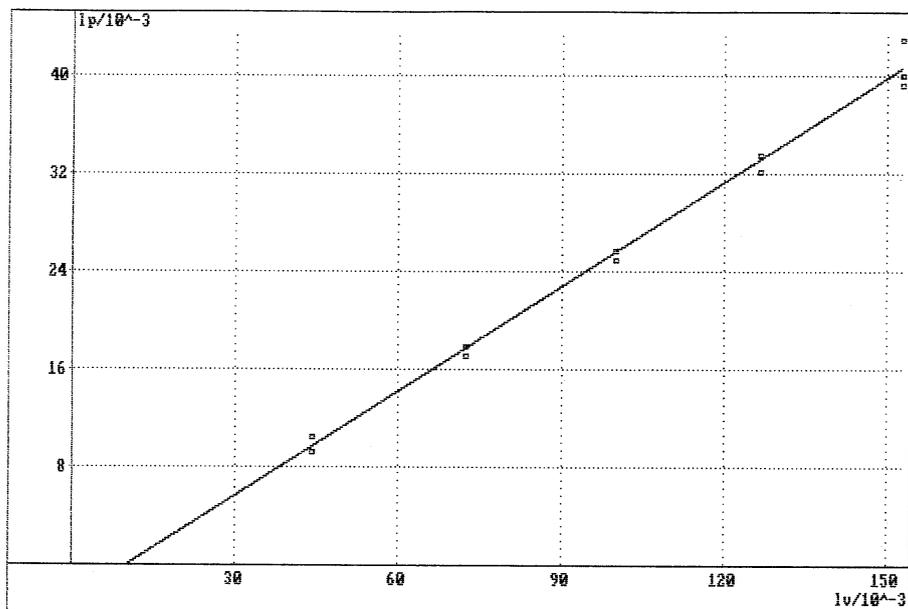


Figure 5 : Détermination de γ .

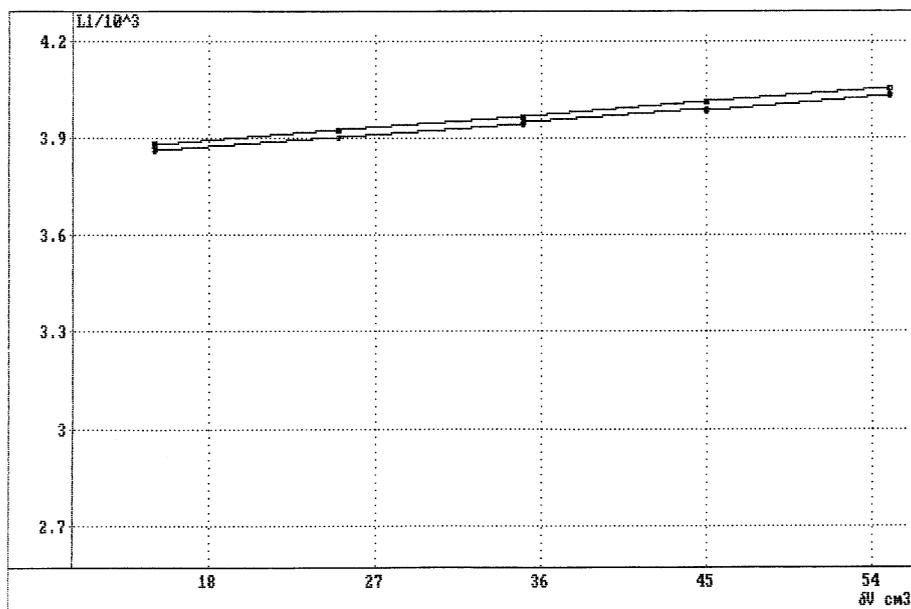


Figure 6 : Vérification de la loi de Laplace;

$0 < t' < t_1$, le volume vérifie : $V = (V_0 + \Delta V) \left(\frac{P_1}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$ avec, pour γ , la valeur trouvée précédemment.

Créer une variable :

$$V = \text{IF}(t' > 0, \text{IF}(t' < t_1, (333 + \Delta V) * \exp(\ln(P_1/p)/1,39), 333), 333 + \Delta V)$$

c'est l'expression d'une fonction définie par intervalle. Si on se place dans le plan, (P, V) , sous forme paramétrée (en fonction de t), on décrit le cycle (voir figure). Si on superpose, la courbe théorique $p' = P_1 \frac{(V_0 + \Delta V)}{V}$ qui correspondrait à une évolution isotherme, on constate que l'adiabatique est au-dessus. On retrouve la relation de Reech (voir figure 7).

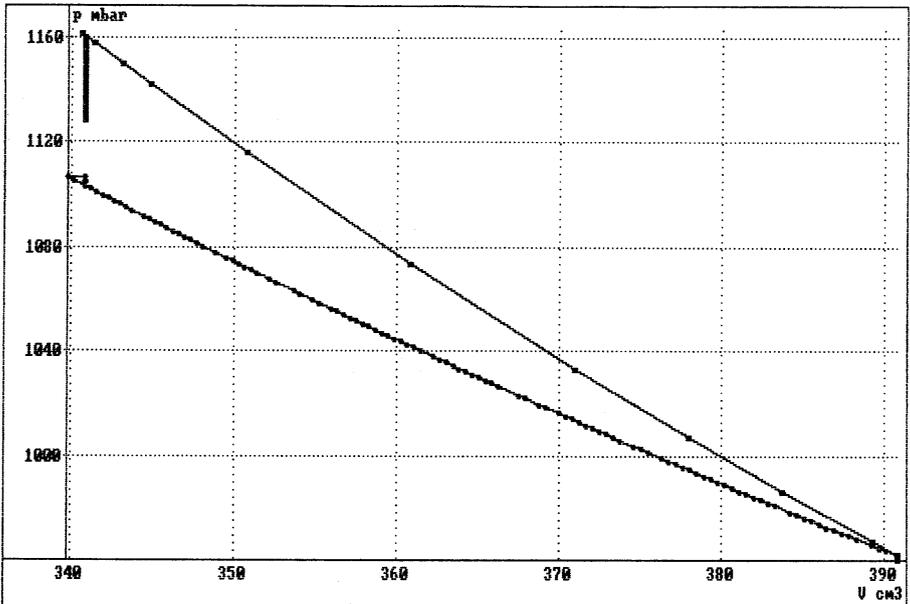


Figure 7 : Tracé d'un cycle.

Pour simplifier en secondaire, à la vue des évolutions, on peut admettre une variation affine de V avec le temps en créant cette variable à l'aide de la fonction échelon. Les courbes obtenues avec cette

hypothèse montrent que l'évolution (presque) adiabatique se trouve au-dessus de l'évolution isotherme.

4.5. Calcul de la température

Le volume du gaz étant connu, on peut en déduire, à partir de l'équation du gaz parfait, la valeur de la température du gaz, non mesurable :

$$T = \frac{PVT_0}{P_1(V_0 + \Delta V)}$$

Créer la variable $T = P \cdot V \cdot 294 / (333 + \Delta V) / P_1$ (il

faisait 21°C dans la salle le jour de l'expérience !). On observe un rapide échauffement puis un refroidissement exponentiel avec des oscillations, avant un refroidissement jusqu'à T_0 . Attention, la température devient rapidement uniforme dans le gaz par convection mais il n'y a pas d'équilibre entre le gaz et les parois (voir figure 8).

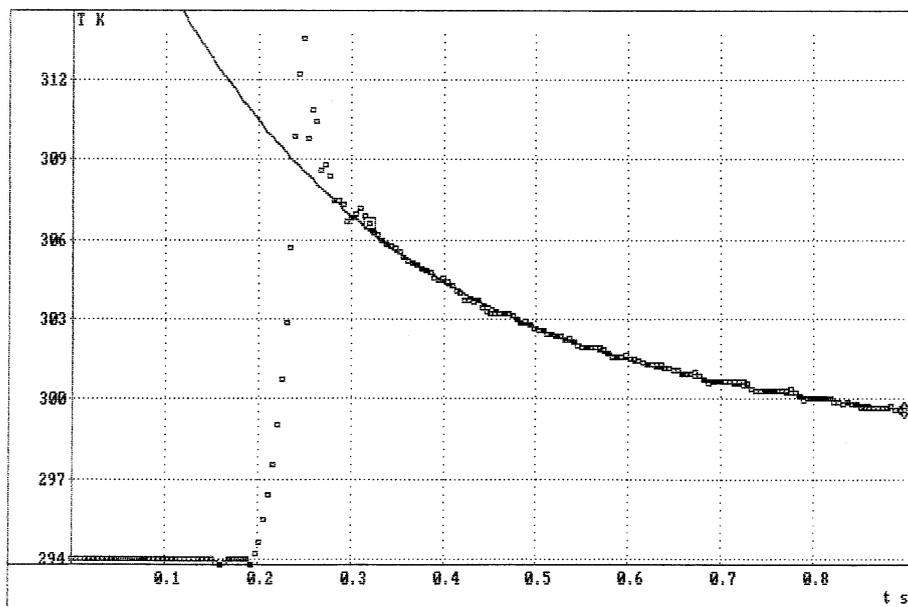


Figure 8 : Évolution de la température.

5. CONCLUSION

L'expérience précédente permet donc de mettre en évidence une transformation adiabatique «quasi statique».

En particulier, on montre qu'une transformation est adiabatique dès que la transformation est rapide par rapport au temps de relaxation thermique mais lente pour que la pression soit déterminée. Ce facteur temporel est fondamental. En particulier, on retrouve que les équilibres mécaniques sont très rapides devant les équilibres thermiques entre le gaz et les parois. L'expérience repose sur la différence entre la vitesse d'uniformisation de p et de T d'un gaz (pratiquement parfait) et la vitesse de transfert de chaleur de ce même gaz avec les parois solides (imparfaitement adiabatiques).

NOTES

(1) Les oscillations correspondent aux vibrations propres du gaz dans le flacon. La perturbation est due aux vibrations transmises lors de la compression. il y a donc oscillation avec amortissement exponentiel à cause des frottements internes (viscosité). On observe une période de l'ordre de 14 ms soit une fréquence de 70 Hz, ce qui est confirmé si on fait fonctionner le flacon en résonateur d'Helmoltz.

(2) En effet, $\tau = \frac{nC_v}{K}$. Comme les conditions de démarrage sont la pression atmosphérique et la température ambiante, le nombre de moles est donc proportionnel au volume alors que K est proportionnel à la surface. Donc, τ est d'autant plus grand que le rapport volume-surface est élevé.