Détermination de l'enthalpie massique de fusion de l'eau - CORRIGE

✍**1-** Le système {vase en aluminium + eau froide + glaçons} est un système fermé qui subit une **<u>transformation monobare</u>** (la pression extérieure est en effet constante tout au long de la transformation).

D'autre part, le système est uniquement constitué de phases condensées (liquide et solide) pour lesquelles on peut considérer que la pression est la même que la pression extérieure, ce qui fait qu'on peut considérer que **<u>le système est en équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final</u>**. On peut donc appliquer le premier principe de la thermodynamique sous la forme d'un bilan d'enthalpie.

✍**2-**

$$\Delta E_m + \Delta H = W' + Q.$$

Avec : ΔE_m = variation d'énergie mécanique macroscopique du système **= 0** car le système est macroscopiquement au repos ;

ΔH = variation d'enthalpie du système ;

W' = travaux (des forces autres que celles de pression) algébriquement reçus par le système **= 0** car il n'y a pas d'autres forces que celles de pression qui agissent sur le système ;

Q = transferts thermiques algébriquement reçus par le système **= 0** car le calorimètre est parfaitement calorifugé, empêchant tout transfert thermique avec l'extérieur.

Donc **$\Delta H = 0$**.

✍**3-** Avant d'être introduits dans le calorimètre, **<u>les glaçons étaient en contact avec de l'eau liquide pendant une longue durée</u>**. Or, pour une pression de 1,00 bar, **<u>eau liquide et eau solide coexistent seulement si la température est égale à la température de fusion de l'eau</u>**, soit 0 °C. On en déduit donc que les glaçons ont été introduits dans le calorimètre à T_G = 0 °C.

✍**4-** L'expérience a été réalisée avec :

m_{Al} = 82,8 g ; m_B = 319,2 g ; m_C = 341,7 g ; T_1 = 22,5 °C ; T_G = 0 °C ; T_2 = 14,1 °C

On propose le chemin suivant :

Etat (A)	**Etat (B)**	**Etat (C)**	**Etat (D)**	**Etat (D)**
- Eau Liquide : $m_B - m_{Al}$, T_1 = 22,5 °C	- Eau Liquide : $m_B - m_{Al}$, T_1 = 22,5 °C	- Eau Liquide : $m_B - m_{Al}$, T_1 = 22,5 °C	- Eau Liquide : $m_B - m_{Al}$, T_2 = 14,1 °C	- Eau Liquide : $m_B - m_{Al}$, T_2 = 14,1 °C
- Eau Solide : $m_C - m_B$, T_G = 0 °C	- Eau Liquide : $m_C - m_B$, T_G = 0 °C	- Eau Liquide : $m_C - m_B$, T_2 = 14,1 °C	- Eau Liquide : $m_C - m_B$, T_2 = 14,1 °C	- Eau Liquide : $m_C - m_B$, T_2 = 14,1 °C
- Aluminium : m_{Al}, T_1 = 22,5 °C	- Aluminium : m_{Al}, T_1 = 22,5 °C	- Aluminium : m_{Al}, T_1 = 22,5 °C	- Aluminium : m_{Al}, T_1 = 22,5 °C	- Aluminium : m_{Al}, T_2 = 14,1 °C

Changement d'état — Réchauffement isobare — Refroidissement isobare — Refroidissement isobare

---

✍**5-**

- **<u>Etape (A) → (B)</u>** : Par définition, $\Delta H_{AB} = (m_C - m_B) \times \Delta h_{fusion}$
- **<u>Etape (B) → (C)</u>** : Par définition, $\Delta H_{BC} = (m_C - m_B) \times c_{EAU} \times (T_2 - T_G)$
- **<u>Etape (C) → (D)</u>** : Par définition, $\Delta H_{CD} = (m_B - m_{Al}) \times c_{EAU} \times (T_2 - T_1)$
- **<u>Etape (D) → (E)</u>** : Par définition, $\Delta H_{DE} = m_{Al} \times c_{Al} \times (T_2 - T_1)$

✍**6-** L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ΔH_{AE} pour aller de l'état **A** à l'état **E** ne dépend pas du chemin suivi ; on peut donc écrire que : $\Delta H_{AE} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{DE}$, soit :

$$0 = (m_C - m_B) \times \Delta h_{fusion} + (m_C - m_B) \times c_{EAU} \times (T_2 - T_G) + (m_B - m_{Al}) \times c_{EAU} \times (T_2 - T_1) + m_{Al} \times c_{Al} \times (T_2 - T_1)$$

$$\boxed{\Delta h_{fusion} = c_{EAU} \times (T_G - T_2) + \frac{[(m_B - m_{Al}) \times c_{EAU} + m_{Al} \times c_{Al}] \times (T_1 - T_2)}{m_C - m_B}}$$

$$\text{AN} \rightarrow \quad \Delta h_{fusion} = 4180 \times (0 - 14,1) + \frac{[(0,3192 - 0,0828) \times 4180 + 0,0828 \times 895] \times (22,5 - 14,1)}{0,3417 - 0,3192}$$

On obtient ainsi : Δh_{fusion} **= $3,38.10^{5}$ J.kg^{-1}**

7- • Demi-étendues sur les masses déterminées avec une balance affichant un résultat à 0,1 g près :

$a(m_{Al}) = a(m_B) = a(m_C) = 0,0001$ kg

• Demi-étendues sur les températures T_1 et T_2 relevées graphiquement à l'aide de LatisPro :

$a(T_1) = a(T_2) = 0,3$ °C

8-

```
# Importation des bibliothèques utiles :
import numpy as np                    # Pour faire des calculs, des tableaux …
import matplotlib.pyplot as plt       # Pour tracer des graphiques
import numpy.random as rd             # Pour générer des nombres aléatoires sous l'alias rd

# Définition des grandeurs physiques :
mAl = 0.0828     # Renseigner la valeur du vase en aluminium (en kg)
mB = 0.3192      # Renseigner la valeur de la masse du vase en aluminium + de l'eau froide (en kg)
mC = 0.3417      # Renseigner la valeur de la masse du vase en aluminium + de l'eau froide + des glaçons (en kg)
T1 = 22.5        # Renseigner  la valeur de la température initiale de l'eau froide et du calorimètre (en °C)
T2 = 14.1        # Renseigner  la valeur de la température finale du système (en °C)
TG = 0           # Renseigner  la valeur de la température initiale des glaçons (en °C)
cE = 4180        # Renseigner la valeur de la capacité thermique massique de l'eau (en J/K/kg)
cAl = 895        # Renseigner la valeur de la capacité thermique massique de l'aluminium (en J/K/kg)

# Définition des demi-étendues estimées :
a_m = 0.0001     # Renseigner la valeur de la demi-étendue estimée pour les masses mAl, mB et mC (en kg)
a_T = 0.3        # Renseigner la valeur de la demi-étendue estimée pour les températures T1 et T2 (en °C)

# Saisie du nombre N d'expériences numériques à simuler pour la méthode de Monte-Carlo :
N = 1000         # Renseigner le nombre d'expériences à simuler

# Tirage de valeurs des grandeurs physiques mesurées :
mAls = rd.uniform(mAl-a_m,mAl+a_m,N)   # Formule qui permet de simuler N valeurs de mAl dans l'intervalle [mAl – a(m) ; mAl + a(m)]
mBs = rd.uniform(mB-a_m,mB+a_m,N)      # Formule qui permet de simuler N valeurs de mB dans l'intervalle [mB – a(m) ; mB + a(m)]
mCs = rd.uniform(mC-a_m,mC+a_m,N)      # Formule qui permet de simuler N valeurs de mC dans l'intervalle [mC – a(m) ; mC + a(m)]
T1s = rd.uniform(T1-a_T,T1+a_T,N)      # Formule qui permet de simuler N valeurs de T1 dans l'intervalle [T1 – a(T) ; T1 + a(T)]
T2s = rd.uniform(T2-a_T,T2+a_T,N)      # Formule qui permet de simuler N valeurs de T2 dans l'intervalle [T2 – a(T) ; T2 + a(T)]

# Formule pour calculer l'enthalpie massique de fusion de l'eau à partir de c_eau, c_Al et des valeurs simulées mAls, mBs, mCs, T1s et T2s :
L = cE*(TG-T2s)+((mBs-mAls)*cE+mAls*cAl)*(T1s-T2s)/(mCs-mBs)

# Formule qui calcule la valeur moyenne de L et son incertitude à partir des N expériences numériques aléatoires :
L_moy = np.mean(L)          # Valeur moyenne des N valeurs simulées de L
u_L = np.std(L,ddof=1)      # Ecart-type des N valeurs simulées de L (qui s'identifie à l'incertitude type u(L))

# Formule qui permet d'afficher la valeur moyenne de C_cal et son incertitude :
print('L_moy=',L_moy,'J/kg')   # Affiche la valeur moyenne des N valeurs simulées de L avec son unité
print('u(L)=',u_L,'J/kg')      # Affiche l'écart-type des N valeurs simulées de u(L) avec son unité
```

9- L'exécution du programme Python conduit au résultat suivant :

```
L_moy= 337826.3250761881 J/kg
u(L)= 12174.096203241643 J/kg
```

On conclue donc en écrivant **L = Δh_{fusion} = (3,38 +/- 0,13).10^{5} J.kg^{-1}**

10- Pour P = 1,00 bar, l'enthalpie massique de fusion théorique de l'eau vaut 3,33.10^{5} J.kg^{-1}. Pour comparer cette valeur théorique à la valeur obtenue expérimentalement, on peut calculer l'écart normalisé entre ces deux valeurs, ce qui conduit à :

$$\mathbf{EN} = \frac{|\mathbf{L(exp)} - \mathbf{L(théo)}|}{\sqrt{\mathbf{u(L(exp))}^2 + \mathbf{u(L(théo))}^2}} \qquad soit\ \mathbf{EN} = \frac{|\mathbf{L(exp)} - \mathbf{L(théo)}|}{\mathbf{u(L(exp))}}$$

car il n'y a à priori pas d'incertitude sur l'enthalpie massique de fusion théorique, ou, du moins, elle est probablement négligeable par rapport à l'incertitude sur l'enthalpie massique de fusion expérimentale.

$$\mathbf{EN} = \frac{\left|\mathbf{3,38.10^5 - 3,33.10^5}\right|}{\mathbf{0,13.10^5}} = \mathbf{0,4}$$

▶ Cet écart normalisé **inférieur à 2** témoigne d'un **bon accord entre la valeur expérimentale et la valeur théorique**.