

Application du premier principe à la calorimétrie

Travail préparatoire :

- lire le paragraphe I et répondre aux questions du II précédées d'une *
- relire le cours sur l'enthalpie de changement d'état et répondre aux questions du III précédées d'une *

I Le principe de la calorimétrie

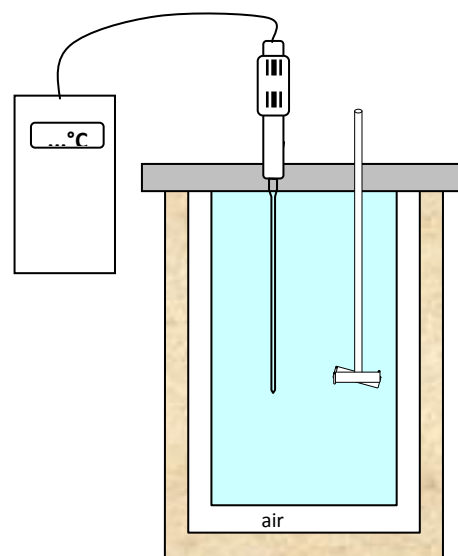
1 Présentation

La **calorimétrie** représente le domaine de la thermodynamique consacré aux mesures de transferts thermiques Q (les « calories »). Cette méthode permet la détermination de capacités thermiques C .

Un **calorimètre** est un système thermodynamique constitué d'un vase calorifugé, sous la pression atmosphérique P_0 .

Or la variation d'enthalpie ΔH lors d'une transformation monobare est égale à la chaleur échangée Q (nulle dans le cas du calorimètre) + le travail W_a dû à l'agitateur (négligeable) : donc $\Delta H = W_a + Q = 0 + 0 = 0$

Remarque : la chaleur échangée avec l'extérieur peut être considérée comme nulle à condition de réaliser une expérience sur une échelle de temps suffisamment courte.



2 Conséquences

- L'enthalpie étant une grandeur extensive, la variation d'enthalpie du système total est égale à la somme des variations d'enthalpie de ses sous-systèmes (calorimètre, solide ou liquide placés à l'intérieur du vase calorifugé, etc.). Donc $\Delta H = \sum \Delta H_k = 0$
- De plus, si on admet que la capacité thermique à pression constante C_p reste constante sur l'intervalle de températures considéré, alors $\Delta H_k = C_{p,k} \Delta T = m_k c_{p,k} \Delta T$
- De plus, pour les phases condensées, $C_p \approx C_v$ notée C et appelée capacité thermique. Et $C = m c$ avec c : capacité thermique massique ou chaleur massique et on a aussi ΔH_k du type $\Delta H_k = C_k \Delta T = m c_k \Delta T$

En calorimétrie, pour un système constitué de n sous-systèmes et dans le cas où il n'y a que des phases condensées (et sans changement d'état ici), on peut donc écrire :

$$\Delta H_{\text{système}} = \sum \Delta H_k = \sum C_k (T_{\text{finale}} - T_{k \text{ initiale}}) = 0 \quad \text{ou} \quad \sum m_k c_k (T_{\text{finale}} - T_{k \text{ initiale}}) = 0$$

ou enfin : $m_1 c_1 (T_{\text{finale}} - T_{1 \text{ initiale}}) + m_2 c_2 (T_{\text{finale}} - T_{2 \text{ initiale}}) + \dots = 0$

Remarque : les phases condensées étant incompressibles (influence négligeable de P), on aurait pu raisonner sur la fonction U et puisque $\Delta U \approx \Delta H = C \Delta T$; on aurait obtenu les mêmes résultats (voir remarque en fin de TP).

II Détermination de capacités thermiques

1 Mélange de deux liquides

Nous noterons C la capacité thermique (ou capacité calorifique) du calorimètre et c_e la capacité thermique massique (ou chaleur massique) de l'eau.

Rappel : la capacité thermique massique de l'eau, aux températures usuelles, est égale à c_e

* $= 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} = \dots\dots\dots \text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Expérience :

- Brancher la sonde de température puis paramétrer le logiciel Latispro (sonde de température, acquisition temporelle, durée environ égale à 2 minutes, 2000 points...)
- Prélever à l'aide d'une éprouvette graduée un volume d'eau du robinet à environ 20°C (température θ_1) correspondant à environ 200 mL, déterminer la masse m_1 correspondante (mesure effectuée directement dans le vase calorimétrique en aluminium).
- Prélever à l'aide d'une éprouvette graduée un volume d'eau chaude à environ 60°C correspondant à environ 100 mL, déterminer la masse m_2 correspondante ainsi que la température θ_2 .
- Mesurer la température de l'eau chaude avec le thermomètre à alcool.
- Placer le vase calorimétrique dans le calorimètre et la sonde de température dans le calorimètre.
- Une minute environ après le lancement de l'acquisition (le temps d'atteindre l'équilibre thermique entre l'eau froide, le calorimètre et la sonde), verser l'eau chaude dans le vase calorimétrique, fermer le calorimètre puis agiter légèrement. Attendre la fin de l'acquisition.
- Après avoir calibré (clic droit puis calibrage), déterminer graphiquement, à l'aide du réticule, la température θ_1 avant l'ajout d'eau chaude ainsi que la température θ_f dans « l'état final » (avant que la température ne baisse à cause des fuites thermiques).

Etude théorique :

- * - Déterminer l'expression littérale de la température θ_f en fonction de m_1 , m_2 , θ_1 et θ_2 . Justifier le calcul et préciser les unités des différentes grandeurs.
- Calculer la valeur théorique de θ_f et comparer à la valeur expérimentale (écart relatif + commentaire).

2 Capacité thermique du calorimètre

- * - En fait il faut tenir compte de la capacité thermique C du calorimètre. Déterminer l'expression littérale de la capacité thermique du calorimètre en fonction de θ_1 , θ_2 , θ_f , c_e , m_1 et m_2 . Justifier le calcul et préciser les unités des différentes grandeurs (en choisissant les $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ pour la capacité thermique massique de l'eau).
- Calculer la capacité thermique C du calorimètre (de l'ordre de la centaine de J.K^{-1}) ainsi que son équivalent en eau $m_{c,e}$ (la masse d'eau liquide qui donnerait la même capacité thermique).

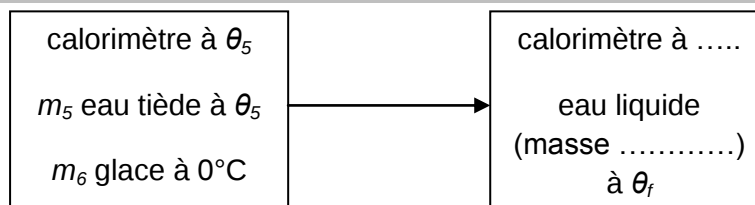
3 Capacité thermique massique d'un métal (si vous avez le temps)

- Vous disposez d'un bloc métallique (de masse m_3) chauffé dans une étuve (à la température θ_3)
- Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer la capacité thermique massique c_3 du bloc métallique.
- Rédiger ce protocole en précisant les notations utilisées.
- Exprimer la capacité thermique c_3 en fonction des grandeurs mesurées.
- Réaliser l'expérience et calculer la valeur de la capacité thermique massique c_3 du bloc métallique (valeur attendue de l'ordre de $1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$). Comparer à la valeur théorique.

III Mesure de l'enthalpie massique de fusion de l'eau par calorimétrie

1 Expérience

- * - Au bureau, vous disposez d'un mélange diphasé de glace et d'eau en équilibre dont la température est égale à
- Placer le vase calorimétrique dans le calorimètre et la sonde de température dans le calorimètre.
- Peser un glaçon de masse m_6 .
- Peser (dans le vase calorimétrique) un volume suffisant d'eau du robinet à la température θ_5 (masse m_5) pour pouvoir faire fondre toute la glace.
- Choisir une durée d'acquisition environ égale à 5 minutes.
- Une minute environ après le lancement de l'acquisition, verser le glaçon (après l'avoir essuyé), fermer le calorimètre, agiter et observer l'évolution de la température.
- Déterminer graphiquement la température θ_5 avant l'ajout de glace ainsi que la température θ_f dans « l'état final », avant que la température ne ré-augmente (lorsque toute la glace a fondu).

2 Calcul de Δh_{fusion} de l'eau

- * - Rappeler à quoi est égale la variation d'enthalpie totale dans le cas d'une transformation monobare adiabatique.
- Exprimer la variation d'enthalpie de chacun des sous systèmes en fonction des masses m_5 et $m_6 = m_{\text{glace}}$, des températures θ_5 et θ_f , de la capacité thermique massique c_e de l'eau, de la capacité thermique C du calorimètre, etc.
- * Aide : H est une fonction d'état, on pourra imaginer le chemin suivant : le glaçon fond à 0°C puis la masse d'eau correspondante au glaçon s'échauffe...
- En déduire l'expression littérale de l'enthalpie massique $\Delta h_{\text{fusion}}(0^\circ\text{C})$ de fusion de l'eau en fonction des grandeurs citées précédemment puis calculer cette valeur.
- Comparer la valeur mesurée à la valeur théorique fournie dans le TP.

Remarque :

Comme il n'y a que des phases condensées, on aurait pu utiliser la fonction d'état U . En effet, la variation de volume (avec la température) d'une phase condensée est négligeable. On peut donc considérer que l'évolution thermodynamique s'est effectuée et à volume constant. En appliquant le premier principe au calorimètre (+ son contenu) on peut donc écrire :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{avec } W = 0 \text{ car le volume ne varie pas (donc les forces de pression ne travaillent pas)} \\ \text{et } Q = 0 \text{ car le calorimètre est calorifugé : donc } \Delta U = 0$$

$$\text{Or } \Delta U = \sum \Delta U_k = \sum C_{v,k} \Delta T_k \quad \text{avec } C_v = C \text{ pour une phase condensée}$$

$$\text{D'où : } \Delta U = \sum \Delta U_k = \sum C_{v,k} \Delta T_k = \sum C_k (T_{\text{finale}} - T_{k \text{ initiale}}) = 0$$

On retrouve le même résultat qu'avec la fonction d'état H . Mais attention, ceci n'est valable que si l'évolution a lieu à volume constant. S'il y a des gaz ou un changement d'état, il est impératif de raisonner avec **la fonction enthalpie H** .