Thème III. L'énergie : conversions et transferts (Thermodynamique)

TP n°20 Calorimétrie

Vendredis 11 et 18 avril 2025

Capacité exigibles du programme :

- ✓ **Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc.).**
- ✓ Effectuer des bilans d'énergie. Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.
- ✓ Mesurer une température. Mettre en œuvre un capteur de température.

Travail préparatoire

AVANT la séance de TP, merci de :

- Lire la totalité de l'énoncé : comprendre les calculs, les protocoles qu'il faudra mettre en œuvre, et les exploitations attendues.
- Relire le polycopiés sur les incertitudes :
  - Méthode de Monte-Carlo : principe, mise en œuvre,
  - Évaluation de type A des incertitudes.

Matériel disponible

- Balance ;
- Calorimètre ;
- Thermomètre (vernier) et la carte d'acquisition de vernier ;
- Plaques chauffantes ;
- (1re séance) Cylindres de métaux chauffés au préalable dans l'étuve ;
- (2e séance) Glace sortie en avance dans un thermos ;
- (2e séance) Résistance chauffante + source de tension (grosses grises).

Données

capacité thermique massique de l'eau liquide	$c_\ell = 4,186 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
capacité thermique massique de l'aluminium	$c_{Al} = 897 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
capacité thermique massique du zinc	$c_{Zn} = 390 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
capacité thermique massique de la glace	$c_g = 2,060 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
Enthalpie massique de fusion de la glace à 0°C	$\Delta_{\text{fus}}h = 333,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Introduction

Définition : Calorimétrie

La calorimétrie est un ensemble de méthodes expérimentales permettant de mesurer les capacités thermiques des différents matériaux.

Dans tout ce TP, on travaillera à pression constante P_0 et avec un système fermé pour lequel la quantité de matière est constante. On peut donc le premier principe avec l'enthalpie :

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

où Q représente le transfert thermique reçu par le système de l'extérieur et W' le travail reçu autres que le travail des forces de pression.

Dans tout le TP, lorsqu'on parlera de **calorimètre**, on **inclura ses accessoires (thermomètre et agitateur) ainsi que l'air contenu à l'intérieur, car ils participent aux échanges thermiques**.

Dans tout le TP, nous allons négliger les échanges thermiques entre l'intérieur du calorimètre et l'extérieur, ce qui revient à supposer que le calorimètre est parfait. Cette approximation sera valable à condition que la durée des expériences soit faible devant la durée caractéristique des échanges thermiques.

Ainsi

$$\Delta H = W'$$

I Mesure de la capacité thermique du calorimètre

La première chose à faire est de déterminer la capacité thermique du calorimètre. Ce dernier va en effet participer aux échanges thermiques, en s'échauffant ou en se refroidissant.

Si sa température varie de ΔT, alors sa variation d'enthalpie s'écrit $\Delta H_{\text{calo}} = C_{\text{calo}} \Delta T$.

Le calorimètre doit être utilisé dans les mêmes conditions que celles de l'expérience, à savoir avec ses accessoires (couvercle, vase métallique, thermomètre, agitateur...). Le couvercle est muni de trous permettant de laisser passer le thermomètre et l'agitateur.

I.1 Principe de la mesure

Pour déterminer C_{calo} on utilise la **méthode des mélanges** :

- le calorimètre contient au départ une masse m_1 d'eau froide, l'ensemble {calorimètre + thermomètre + agitateur + eau} étant à la température T_1.
- Une masse m_2 d'eau est chauffée à la température $T_2 > T_1$.
- On ajoute, dans le calorimètre, la masse m_2 d'eau et on attend que l'équilibre thermique soit atteint à la température T_{eq}.

Système Σ : {**calorimètre + instruments** + 2 masses d'eau}

	EI	$\xrightarrow[\text{isobare}]{\text{adiabatique}}$	EF
Calorimètre	T_1		$T_{\text{éq}}$
1	eau(ℓ)		
	m_1		m_1
	T_1		$T_{\text{éq}}$
2	eau(ℓ)		
	m_2		m_2
	T_2		$T_{\text{éq}}$

Ici il n'y a aucun autre travail que celui des forces de pression, donc $W' = 0$. En exploitant l'additivité de l'enthalpie :

$$\begin{aligned}
\Delta H &= 0 \\
\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{calo}} &= 0 \\
m_1 c_\ell (T_{\text{éq}} - T_1) + m_2 c_\ell (T_{\text{éq}} - T_2) + C_{\text{calo}} (T_{\text{éq}} - T_1) &= 0 \\
C_{\text{calo}} (T_{\text{éq}} - T_1) &= -m_1 c_\ell (T_{\text{éq}} - T_1) - m_2 c_\ell (T_{\text{éq}} - T_2)
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_{\text{calo}} = -c_\ell \left(m_1 + m_2 \frac{T_{\text{éq}} - T_2}{T_{\text{éq}} - T_1} \right)}$$

I.2 Manipulations

Expérience

☞ Les mesures seront faites à l'aide de la sonde thermométrique reliée au boitier d'acquisition de Vernier. Régler les paramètres d'acquisition sur LoggerPro afin de faire des mesures de températures toutes les secondes et durant quelques minutes.

☞ Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Peser le vase métallique (sec) avant toute manipulation (notée m_0).
- Introduire une masse $m_1 \sim 150$ g d'eau dans le vase métallique après tarage.
- Attendre un peu (pour que l'équilibre thermique ait le temps de se faire) et relever la température T_1.
- Faire chauffer de l'eau ($m_2 \sim 150$ g, à peser précisément après la manipulation) à une température $T_2 \sim 60$ °C.
- Mesurer la température de l'eau chaude, puis la verser immédiatement dans le calorimètre.
- Fermer rapidement le couvercle et agiter doucement ***avec l'agitateur***.
- Noter la température d'équilibre T_{eq} après mélange.
- Peser la masse totale ($m_0 + m_1 + m_2$) et en déduire la masse m_2.

I.3 Exploitation

Mesures et incertitudes

Q1. En déduire la capacité thermique du calorimètre.

Q2. Pourquoi pèse-t-on la masse m_2 après l'expérience et non avant son introduction ?

Q3. Réfléchir aux hypothèses faites.

Incertitudes

L'incertitude-type va être déterminée avec la méthode de Monte-Carlo. Pour cela, il faut commencer par estimer, pour chaque grandeur mesurée, la demie-largeur Δx des intervalles $[x - \Delta x, x + \Delta x]$ dans lesquels il est raisonnable de penser que le résultat de la mesure se trouve.

Q4. Compte-tenu de l'affichage du thermomètre, quelle est la demie-largeur ΔT des intervalles pour les mesures de température ?

Q5. Compte-tenu de la précision de la balance, quelle est la demie-largeur Δm des intervalles pour les mesures de masse ?

Q6. Utiliser le `Jupyter Notebook` du TP, le renseigner avec les valeurs estimées précédemment.

Q7. En déduire l'incertitude-type sur la valeur de C_{calo}.

Conclusion

Q8. Conclure l'expérience en écrivant le résultat sous la forme $\boxed{C_{\text{calo}} = \ldots \text{ unité} \quad ; \quad u(C_{\text{calo}}) = \ldots \text{ unité}}$ en respectant la règle sur les chiffres significatifs.

II Mesure de la capacité thermique massique d'un solide

On souhaite ensuite déterminer la capacité thermique massique d'un morceau de métal (aluminium ou zinc). Ces morceaux sont actuellement dans une étuve.

II.1 Principe de la mesure

Le calorimètre contient, au départ, une masse m_e d'eau, l'ensemble {calorimètre+eau} étant à la température T_1. On introduit une masse m_2 de métal, de capacité thermique massique c_m, préalablement chauffée à une température $T_2 > T_1$. On attend que l'équilibre thermique soit atteint à la température T_eq.

Système Σ : {**calorimètre + instruments** + eau liquide + métal}

	EI	$\xrightarrow[\text{isobare}]{\text{adiabatique}}$	EF
Calorimètre	T_1		$T_\text{éq}$
1	eau(ℓ)		
	m_e		m_e
	T_1		$T_\text{éq}$
2	métal (s)		
	m_2		m_2
	T_2		$T_\text{éq}$

$$\begin{aligned} \text{De la même façon que précédemment :} \quad \Delta H_\text{eau} + \Delta H_\text{m} + \Delta H_\text{calo} &= 0 \\ m_e c_\ell (T_\text{éq} - T_1) + m_2 c_\text{m} (T_\text{éq} - T_2) + C_\text{calo}(T_\text{éq} - T_1) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{c_\text{m} = -\frac{m_e c_\ell + C_\text{calo}}{m_2} \times \frac{T_\text{éq} - T_1}{T_\text{éq} - T_2}}$$

II.2 Manipulations

Expérience

☞ Régler les paramètres d'acquisition sur LoggerPro afin de faire des mesures de températures toutes les secondes et durant quelques minutes.

☞ Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Remplir le le calorimètre avec une masse m_e d'eau froide de l'ordre de 250 g (à mesurer précisément à la balance). On attend que la température se stabilise et on la relève : T_1.
- On chauffe un morceau de métal de masse m_2 à une température T_2 : récupérer ce morceau dans l'étuve, avec un gant, et le placer rapidement (pour ne pas qu'il refroidisse) dans l'eau du calorimètre.
- La température s'élève. On attend qu'elle n'augmente plus, et on la relève : $T_\text{éq}$.
- Peser le contenu du vase du calorimètre à la fin de l'expérience pour en déduire la masse m_2 du métal introduit.

II.3 Exploitation

Mesures, incertitudes et conclusion

Q9. En déduire la valeur de la capacité thermique massique du métal (aluminium ou zinc) issue de votre expérience.

Q10. Mettre en commun les résultats de la classe (d'une part pour le Zinc, d'autre part pour l'aluminium), pour en calculer la moyenne, l'écart-type puis l'incertitude-type sur la moyenne.

Q11. Calculer la valeur de l'écart normalisé correspondant à la valeur tabulée (fournie au début de l'énoncé) et au résultat des mesures de la classe, et conclure sur l'accord ou non.

III Mesure de l'enthalpie massique de fusion de la glace

III.1 Principe de la mesure

Le calorimètre contient initialement une masse m_1 d'eau ; l'ensemble {calorimètre+accessoires+eau} est initialement à la température T_1.

On plonge une masse m_2 de glace à la température $T_0 = 0$ °C dans le calorimètre.

Pour accélérer l'expérience (de sorte que les pertes thermiques puissent être négligeables sur la durée de l'expérience), on plonge une résistance chauffante dans le contenu du vase.

On attend que la glace ait complètement fondu et on continue à chauffer encore un peu jusqu'à ce que la température atteigne une valeur T_f.

On notera Δt la durée pendant laquelle la résistance est alimentée.

Système Σ : {**calorimètre + instruments + résistance** + eau liquide + glace}

	EI	$\xrightarrow[\text{isobare}]{\text{adiabatique}}$	EF
Calorimètre	T_1		T_f
1	eau(ℓ)		
	m_1		m_1
	T_1		T_f
2	eau (s)		eau(ℓ)
	m_2		m_2
	T_0		T_f

Pour calculer la variation d'enthalpie de la glace, il faut écrire un chemin fictif :

EI	$\xrightarrow{\text{fusion à } T_0}$	A	$\xrightarrow{\text{échauffement}}$	EF
2 eau (s)		eau (ℓ)		eau (ℓ)
m_2		m_2		m_2
$T_0 = 273$ K		$T_0 = 273$ K		T_f

La résistance reçoit la puissance électrique $\mathscr{P}_{\text{élec}} = RI^2$, pendant la durée Δt, donc le travail W' vaut :

$$W' = RI^2\Delta t$$

D'après le 1er principe :

$$\begin{aligned} \Delta H &= W' \\ \Delta H_1 + \Delta H_g + \Delta H_{\text{calo}} &= RI^2\Delta t \\ m_1 c_e(T_f - T_1) + m_2 c_g(T_f - T_0) + m_2\Delta_{\text{fus}}h(T_0) + C_{\text{calo}}(T_f - T_1) &= RI^2\Delta t \end{aligned}$$

Soit

$$\boxed{\Delta_{\text{fus}}h(T_0) = \frac{RI^2\Delta t}{m_2} - \frac{(m_1 c_e + C_{\text{calo}})(T_f - T_1)}{m_2} - c_g(T_f - T_0)}$$

III.2 Manipulations

Sécurité !
On rappelle que eau et électricité ne font pas bon mélange !

Expérience

☞ Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Placer dans le calorimètre une masse $m_1 \sim 200$ g que l'on pèsera précisément. Attendre que la température se stabilise et noter la valeur T_1.
- Relier la résistance chauffante à l'alimentation et à un ampèremètre (pour accéder à la valeur de l'intensité I).
- Introduire une masse m_2 (~ 40 g, qu'il faudra peser précisément à la fin) de la glace à $T_0 = 0$ °C. Il faut faire en sorte de n'introduire que de la glace, et pas de l'eau. Il faut donc la « sécher » avec un chiffon ou un mouchoir.
- Allumer l'alimentation de la résistance chauffante et déclencher le chrono à ce moment-là.
- Arrêter l'expérience au bout d'une dizaine de minute : noter la durée Δt et la température finale T_f.
- Peser la masse m_2 de glace introduite.

III.3 Conclusion

Exploitation

Q12. En déduire la valeur de l'enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h$.

Q13. Mettre en commun les résultats de la classe pour en déduire la moyenne, l'écart-type et l'incertitude-type.

Q14. Comparer à la valeur tabulée en calculant l'écart normalisé.

Q15. Réfléchir aux hypothèses ou défauts du protocole qui peuvent expliquer les écarts.

IV Mesure de la capacité thermique massique de l'eau

Jusqu'ici on a toujours donné la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide c_ℓ, qui sert en quelque sorte de référence.

Mais comment faire pour la déterminer par une expérience ?

Protocole

Q16. Proposer un protocole de mesure de c_ℓ.

Expérience

☞ Mettre en œuvre le protocole.

Conclusion

Q17. Exploiter les mesures pour en déduire la valeur de c_ℓ et son incertitude-type.