

TD 22 – Calorimétrie, changements d'état

1. Étalonnage d'un calorimètre

1. On applique l'équation de la calorimétrie isobare $\sum_{\text{sous-systèmes}} \Delta H_i = 0$:

$$m_1 c_e (T_F - T_1) + m_2 c_e (T_F - T_2) = 0 \text{ ce qui donne } T_F = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 68,0^\circ\text{C} \text{ (on laisse en celsius et on peut le faire de tête).}$$

2. Le calorimètre a une capacité thermique : une partie du transfert thermique issu de l'eau chaude augmente la température du calorimètre.

Il y a plus de masse à chauffer, eau froide + calo : la température d'équilibre est plus basse.

En posant $C_{\text{calo}} = \mu c_e$, l'équation initiale donne maintenant

$$m_1 c_e (T'_F - T_1) + \mu c_e (T'_F - T_1) + m_2 c_e (T'_F - T_2) = 0 \text{ donc } \mu = m_2 \frac{T_2 - T'_F}{T'_F - T_1} - m_1 = 116 \text{ g}$$

3. On a maintenant $\sum_{\text{sous-systèmes}} \Delta H_i = Q_P$: $(m_1 + \mu + m_2) c_e (T_3 - T_1) = Q_P$:

$$c_e = \frac{Q_P}{(m_1 + \mu + m_2)(T_3 - T_1)} = 4,18 \text{ J/g.K} : C_{\text{calo}} = \mu c_e = 4,18 \times 116 \text{ J/K} = 485 \text{ J/K}$$

2. Chauffage chimique

a) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, en ajustant d'abord les C, puis les H, puis enfin les O.

b) Il faut la masse molaire du propane $C = 12 \text{ g/mol}$, et $H = 1 \text{ g/mol}$, donc $C_3H_8 = 44 \text{ g/mol}$.

$$\text{On en déduit la quantité } n = \frac{m}{M} = \frac{10 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,227 \text{ mol}$$

On en déduit, puisque $N = 3$, le pouvoir calorifique $p = (662 \times 3 + 260) \text{ kJ/mol} = 2246 \text{ kJ/mol}$, et l'énergie dégagée est donc $E = np = 517 \text{ kJ}$.

c) L'eau étant assimilé à une phase condensée idéale : $\Delta H = \Delta U = E$ (où $E = Q$, sans travail fourni, ni énergies cinétique ou potentielle acquises).

Or $\Delta H = \Delta U = C\Delta T$, donc $m_e c_e (T_F - T_1) E$: $T_F = T_1 + \frac{E}{m_e c_e}$, avec $c_e = 4,18 \text{ kJ/kg.K}$ (donc pas de conversions des kJ) : $T_F = 56,2^\circ\text{C}$.

3. Chauffage électrique

On trouve bien évidemment une puissance Joule constante $P = UI$, et l'énoncé nous donne la valeur de $\frac{dT}{dt} = \dot{T} = 4,86^\circ\text{C/min}$.

On ne connaît pas la température initiale du système {eau+calorimètre} : notons-la T_0 .

L'ensemble chauffe par le transfert thermique Joule : $\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = W_u + Q$ (isobare) : $(C + M c_0) \Delta T = Q$ ou encore $(C + M c_0)(T - T_0) = U I t$.

On dérive par rapport au temps : $(C + M c_0) \dot{T} = U I$, donc $C = \frac{U I}{\dot{T}} - M c_0 = 637 \text{ J/K}$

Encore plus simple : $4,86 \text{ }^\circ\text{C/min} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ et $(C + M c_0) \Delta T = P \Delta t \dots$

4. Bouilloire de voyage

1. On suppose bien sûr les pertes thermiques vers l'atmosphère négligeables.

Le premier principe enthalpique (manip isobare) appliqué au système eau, sans E_c , ni E_p , ni W_u , donne $\Delta H = Q$, donc $m c (T_{\text{éb}} - T_0) = P_{\text{th}} \tau_1$, avec $T_{\text{éb}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$.

On en déduit $\tau_1 = 334 \text{ s} = 5 \text{ min } 34 \text{ s}$

2. On a donc un changement d'état complet $L \rightarrow V$ à pression atmosphérique, donc à $T_{\text{éb}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$.

$\Delta H = Q$ donne maintenant $m \Delta h_{\text{vap}} = P_{\text{th}} \tau_2$: $\tau_2 = 2250 \text{ s} = 37 \text{ min } 30 \text{ s}$

5. Fusion de la glace

On n'utilise pas les titres ici : la masse totale de glace n'intervient pas et est inconnue.

On note m_G la masse de glace qui fond (il n'arrive rien à la glace restante : elle reste à $0 \text{ }^\circ\text{C}$).

On note m_{Cu} la masse de cuivre, etc. (fer, pas cuivre) !

On suppose bien sûr l'ensemble calorifugé (pertes thermiques négligées).

L'équation de la calorimétrie isobare s'applique : $\Sigma \Delta H_i = 0$ donc $m_G L_{\text{fus}} + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_0 - T_i) = 0$, en notant $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est bien évidemment la température finale du cuivre... et $T_i = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

« Chaleur massique » : autre nom pour « capacité thermique massique ».

On arrange l'écriture pour travailler avec des grandeurs positives : $m_G = \frac{m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}}}{L_{\text{fus}}} (T_i - T_0) = 27,5 \text{ g}$
sans mélanger les g et les kg.

```
1 T0=0
2 Ti=80
3 Lfus=334 #J/g
4 cCu=0.46 #J/g.K
5 mCu=250 #g
6
7 mG=mCu*cCu/Lfus*(Ti-T0)
```

C'est vraiment peu et contre-intuitif : on a le sentiment qu'un métal chaud contient beaucoup d'énergie interne thermique, car il brûle, mais cela vient simplement du fait qu'il conduit très bien la chaleur. La chaleur est transmise rapidement, mais il y en a peu.

6. Boisson

Verre et jus : baisse de température :

$\Delta H_1 = C (T_f - T_1)$ avec des notations évidentes

Glace : fusion + chauffage :

$\Delta H_2 = m (L_{\text{fus}} + c_{\text{eau}} (T_f - T_0))$, avec $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

Le tout étant isobare et calorifugé, $\Sigma \Delta H_i = 0$

```
>>> ceau, Lfus, C=4.18, 334, 550
```

```
>>> T0, T1, Tf=0, 30, 10
```

```
>>> C*(T1-Tf)/(Lfus+ceau*(Tf-T0))
29.27088877062267
```

$$m = \frac{C(T_1 - T_f)}{L_{fus} + c_{eau}(T_f - T_0)} = 29,3 \text{ g}.$$

7. Chaleur latente de fusion de l'eau

a) 0°C

b) Fusion glace + chauffage des 2 et du calo : $m_G L_f + m_{tot} c_{eau} \Delta T + C \Delta T = Q$ avec $\Delta T = 28,8 \text{ K}$

```
>>> (51530 - (290*4.18+120)*28.8)/40
329.066000000000014
```

soit $L_f = 329 \text{ J/g}$, un peu faible, acceptable selon la précision des mesures.

8. Vapeur d'eau et glace

a) glace : élévation de température + fusion + élévation de température ; en notant $T_0 = 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H_1 = m_1(c_g(T_0 - T_1) + L_{fus} + c_{eau}(T_2 - T_0))$$

vapeur : condensation totale

$$\Delta H_2 = -m_2 L_{vap}$$

Le tout est calorifugé : $\Sigma \Delta H_i = 0$: $m_2 = m_1 \frac{c_g(T_0 - T_1) + L_{fus} + c_{eau}(T_2 - T_0)}{L_{vap}} = 37,0 \text{ g}$

```
>>> m1=100
>>> T1,T0,T2=-40,0,100
>>> cg,ce=2.05,4.18
>>> Lf,Lv=334,2257
>>> m1/Lv*(cg*(T0-T1)+Lf+ce*(T2-T0))
36.951705804164824
```

b) Il restera donc $m'_2 - m_2 = m_2 = 37,0 \text{ g}$ de vapeur, avec $m_{tot} = 174 \text{ g}$ introduite, donc $x_v = 21,3\%$ et $x_L = 78,7\%$

9.

Plus de précision : https://www.thermexcel.com/french/tables/vap_eau.htm

1. La pression est plus faible qu'au sol, mais l'expérience reste isobare, et on néglige bien sûr les pertes thermiques.

Deux étapes : il faut amener l'eau jusqu'à sa température d'ébullition et la vaporiser entièrement.

On lit cette température d'ébullition sur la figure 37 : $T_{\text{éb},0,2} = 62^\circ\text{C}$

Un volume d'1L correspond (sans information plus fines sur la masse volumique de l'eau liquide) à $m = 1,00 \text{ kg}$

Donc $\Delta H = Q$ (autres formes d'énergie et autres types de transfert nuls).

$$m c_e(T_{\text{éb},0,2} - T_i) + m \Delta h_{\text{vap},0,2} = Q$$

On lit sur la figure 36, sans grande précision $\Delta h_{\text{vap},0,2} = 2400 \text{ kJ/kg}$ donc $Q = 2576 \text{ kJ}$.

2. Hypothèse : on peut faire bouillir l'eau, mais pas tout (les conditions ne sont pas si différentes)

On suppose donc qu'on est sur le palier.

Toujours 2 étapes, on amène l'eau à 100°C, puis on procède à une vaporisation isobare partielle.

On lit (et on sait que) : $T_{\text{éb},1} = 100^\circ\text{C}$, puis $\Delta h_{\text{vap},1} = 2300 \text{ kJ/kg}$:

$$m c_e (T_{\text{éb},1} - T_i) + m (x_{\text{V},f} - x_{\text{V},i}) \Delta h_{\text{vap},1} = Q, \text{ où } x_{\text{V}} \text{ est le titre en vapeur.}$$

Le titre initial est nul : $x_{\text{V},f} = \frac{Q - m c_e (T_{\text{éb},1} - T_i)}{m \Delta h_{\text{vap},1}} = 0,9744$ et il reste donc $x_{\text{L},f} = 1 - x_{\text{V},f} = 0,026 = 2,6\%$,

ce qui correspond à une masse de liquide égale à 26g, donc à un volume égal à 26mL (ou 2,6cL).

(Précision très médiocre : différence de termes proches ; les 2 chiffres significatifs montrent ici un grand optimisme).

10.

1. a) Déjà fait avant ! Avec le premier principe enthalpique (ou général, c'est pareil : phase condensée), mais **infinitésimal**, puisqu'on veut une équation différentielle : $dU + dEc + dEp = \delta W_{pr} + \delta W_u + \delta Q$ où il ne reste que $dU = \delta Q$ (ou $dH = \delta Q$).

Donc $m c dT = h S (T_a - T) dt$ avec $m = \rho V$ et $S = 4 \pi R^2$, $V = \frac{4}{3} \pi R^3$, donc $\frac{V}{S} = \frac{R}{3}$

$$\frac{\rho c R}{3h} dT = (T_a - T) dt \Leftrightarrow \frac{\rho c R}{3h} \dot{T} + T = T_a, \text{ donc ordre 1, avec } \tau = \frac{\rho c R}{3h}$$

1. b) La SP est évidente : $T(t) = T_a + A \exp(-t/\tau)$, et c'est une fonction continue du temps (rappel : en méca, en thermo, pas toujours en élec !), avec $T(0) = T_1 = T_a + A$, qui donne A, puis la solution cherchée : $T(t) = T_a + (T_1 - T_a) \exp(-t/\tau)$

On note $T_2 = -5^\circ\text{C}$: $T_2 = T_a + (T_1 - T_a) \exp(-t/\tau)$, ce qui donne $t = \tau \ln \frac{T_1 - T_a}{T_2 - T_a}$

AN : $R = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ donc $\tau = 4,29 \text{ s}$ et $t = 3,93 \text{ s}$.

2.a) Transformation isobare et adiabatique, avec des phases condensées : $\Delta H = 0$, où il y a un seul système au départ, l'eau liquide, dont la température augmente, et qui se solidifie partiellement.

On note $T_0 = 0^\circ\text{C}$: $\Delta H_{\text{chauffage}} + \Delta H_{\text{solidification partielle}} = 0$.

Le premier terme est simplement $m c (T_0 - T_2)$.

Pour le second, la solidification est partielle est c'est l'enthalpie de fusion qu'on donne.

$\Delta H = m L_{\text{fus}} (x_{\text{L},F} - x_{\text{L},I})$, où l'on doit utiliser les titres dans la phase d'arrivée correspondant à la définition de l'enthalpie de changement d'état utilisée, ici « de fusion », donc titres en liquide : $x_{\text{L},I} = 1$ et $x_{\text{L},F} = x$.

On trouve donc $L_{\text{fus}} (x - 1) + c (T_0 - T_2) = 0$: $1 - x = x_S = \frac{c}{L_{\text{fus}}} (T_0 - T_2) = 6,24\%$, donc $x = 93,76\%$.

2.b) Encore la loi de Newton, mais avec le dH qui est différent (changement d'état) :

$dH = m L_{\text{fus}} dx$ (augmentation infinitésimale du titre en liquide, négative ici).

$\frac{\rho R L_{\text{fus}}}{3h} dx = (T_a - T_0) dt$: on a remplacé dans l'équation précédente $c dT$ par $L_{\text{fus}} dx$, et où la température du système est constante.

On a donc $\dot{x} = \frac{3h(T_a - T_0)}{\rho R L_{\text{fus}}}$, qui est une constante, qu'on va noter $-K = 4,37\%/s$.

On intègre $x(t) = -Kt + x_0$, avec $x_0 = \text{cte} = 93,76\%$ et $x_F = 0$ (plus de liquide) : $t = x_0/K = 21,5s$

11.

Hypothèse : on est dans l'état liquide **pur** à la fin, on cherche donc la température finale T_f .

Système 1 : fusion + chauffage : $\Delta H_1 = m_1(L_{\text{fus}} + c(T_f - T_1))$

Système 2 : chauffage ou refroidissement ? Mais pure variation de température :
 $\Delta H_2 = m_2 c(T_f - T_2)$

Système 3 : condensation **totale** + refroidissement : $\Delta H_3 = m_3(-L_{\text{vap}} + c(T_f - T_3))$

Le tout étant isobare et calorifugé, $\Sigma \Delta H_i = 0$

$$m_1 c T_f + m_1 L_{\text{fus}} - m_1 c T_1 + m_2 c T_f - m_2 c T_2 + m_3 c T_f - m_3 c T_3 - m_3 L_{\text{vap}} = 0$$

$T_f = \frac{m_3 L_{\text{vap}} - m_1 L_{\text{fus}} + (m_1 T_1 + m_2 T_2 + m_3 T_3) c}{(m_1 + m_2 + m_3) c} = 408 \text{ K} = 135^\circ \text{C}$, trop élevée : hypothèse fautive, on est donc sur le palier liquide vapeur.

```
>>> m1,m2,m3=100,250,100
>>> T1,T2,T3=273,293,373
>>> c=4.18
>>> (m3*Lv-m1*Lf+(m1*T1+m2*T2+m3*T3)*c)/((m1+m2+m
3)*c)
408.1408825093036
```

Deuxième hypothèse :

On doit donc trouver la composition en vapeur et en liquide, et la température est connue.

Comme la vapeur est à 100°C , une partie de celle-ci se condense, et les autres sous-systèmes arrivent à 100°C à l'état liquide.

Système 1 : fusion + chauffage : $\Delta H_1 = m_1(L_{\text{fus}} + c(T_3 - T_1))$

Système 2 : chauffage : $\Delta H_2 = m_2 c(T_3 - T_2)$

Système 3 : condensation partielle : $\Delta H_3 = -m'_3 L_{\text{vap}}$ où m'_3 est la masse de vapeur condensée.

On trouve $m'_3 = 70,6 \text{ g}$: il reste donc $m_v = 29,4 \text{ g}$ de vapeur et le reste est liquide $m_L = 420,6 \text{ g}$.