

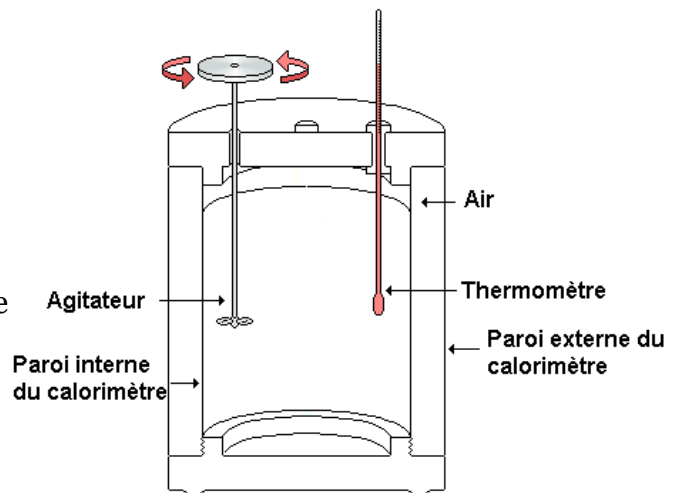
TP Calorimétrie

Les calorimètres utilisés en TP sont du modèle ci contre.

Le système constitué du récipient interne et de son contenu est isolé de l'extérieur par de l'air et un second récipient métallique.

On considérera que ce système {récipient interne + son contenu} évolue donc de manière adiabatique et isobare.

L'application du premier principe enthalpique à ce système fermé permettra l'accès aux grandeurs recherchées.



I – DÉTERMINATION DE LA VALEUR EN EAU μ DU CALORIMÈTRE

a) Qu'est ce que c'est ?

Le calorimètre et ses accessoires ont une capacité thermique C_{Calo} difficile à connaître et à déterminer.

On modélise le comportement thermique du calorimètre par celui d'une certaine masse d'eau μ : c'est la valeur en eau du calorimètre. On a l'équivalence :

$$C_{\text{Calo}} = \mu c_{\text{eau}}$$

b) Principe

Pour déterminer μ , on mélange dans un calorimètre deux masses d'eau m_1 et m_2 . La masse m_1 est à la température θ_1 du calorimètre, m_2 est à la température $\theta_2 > \theta_1$.

On homogénéise et on mesure la température d'équilibre de l'ensemble θ_f .

➔ Établir (après le TP, si temps, ou pour le cours suivant) cette expression de la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires en fonction des masses et des températures

$$\mu = m_2 \frac{\theta_2 - \theta_f}{\theta_f - \theta_1} - m_1$$

c) Expérience et calcul

- Peser **environ exactement** 250 g d'eau, et mesurer sa température : cette notion signifie que la valeur exacte de la masse d'eau n'a pas d'importance (230 g ou 260 g conviendraient tout aussi bien) pour l'expérience, mais qu'il faut cependant la connaître précisément pour les calculs.

Pour cela, placer calorimètre et accessoires sur la balance, tarer la balance, et verser environ 250 mL d'eau de l'éprouvette dans le calorimètre.

- Ajouter, pesée environ exactement (réfléchir avant : **comment faire ?**), environ 150 mL d'eau chaude du robinet après avoir noté sa température. Agiter rapidement et noter la température finale.

➔ Déterminer μ grâce au **fichier Python fourni** (ligne 46).

d) Calculs d'incertitude

La **précision donnée par la notice** des thermomètres est de $0,2^{\circ}\text{C}$, et celles des balances est de $0,1\text{ g}$.

Cela signifie que, pour une température lue de $15,2^{\circ}\text{C}$, la température du corps mesuré se situe avec une égale probabilité entre $15,0^{\circ}\text{C}$ et $15,4^{\circ}\text{C}$.

(Nous ne sommes pas vraiment certains que la probabilité est uniforme, mais on le suppose faute d'informations précises dans la notice de l'appareil).

Pour estimer l'incertitude donc l'écart type obtenu expérimentalement sur la valeur de μ , on utilise la méthode de Monte-Carlo décrite ci-dessous :

- μ dépend de 5 variables expérimentales : les masses et les températures, toutes entachées d'incertitude.
- On procède pour **chacune** des variables expérimentales à un **tirage aléatoire** avec le plus de points possibles (au moins 1000, au plus 10^5 ou 10^7 selon les possibilités de l'ordinateur) en accord avec sa distribution de probabilité : **loi uniforme** ou **loi normale**.
- On récupère ainsi 5 **tableaux**, de **même** longueur N.
- On obtient un tableau contenant **N estimations de μ** en appliquant le calcul.
- On trace éventuellement l'histogramme, et on calcule **moyenne** et **écart type** (voir **fichier Python** pour les appels)

En général, comment présenter un résultat ?: sous la forme moyenne ; incertitude type. Par exemple, si l'on estime une masse quelconque m :

$$\underline{m = 25,02\text{ g}} ; \underline{u(m) = 0,34\text{ g}}$$

où l'**incertitude type** est l'écart type : $u(m) = \sigma$.

On utilise **toujours 2 chiffres significatifs pour l'incertitude**, et la précision absolue dans l'écriture de la moyenne doit être en accord avec celle de l'incertitude : toutes deux à $0,01\text{ g}$ sur cet exemple.

Autre écriture possible : $\underline{m = (25,02 \pm 0,34)\text{ g}}$

- ➔ Faire la question « exemple » de la partie 0 du fichier Python (ligne 37 et suivantes)
- ➔ Appliquer la méthode de Monte-Carlo à μ , en visualisant l'**histogramme**, et en testant l'**influence du nombre de points** N tirés (on peut prendre N exceptionnellement petit pour mieux comprendre : 10, 100...)
- ➔ Commenter la précision : calculer notamment l'**incertitude relative** $\frac{u(\mu)}{\mu}$, et la comparer avec les incertitudes relatives sur les masses.

(Dans le cas des températures, l'incertitude relative n'a pas grand sens ici : l'échelle kelvin n'apparaît expérimentalement que lorsqu'on travaille avec des gaz, et il n'y a aucune raison logique de diviser par une température en Celsius, qui pourrait être négative ou nulle).

- ➔ Tester l'influence de l'incertitude sur chacune des variables expérimentales pour voir **celle qui contribue le plus** à l'incertitude finale.
Pour cela, il suffit dans le **fichier Python** de fixer dans l'appel des fonctions « tirage » les écarts types ou les étendues à 0 pour toutes les variables expérimentales sauf une.

II – DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE c D'UN MÉTAL.

a) Qu'est ce que c'est ?

La **capacité thermique** (ou calorifique) massique d'un corps, encore appelée **chaleur massique** est l'énergie à fournir à 1 kg du corps pour élever sa température de 1 K. Elle s'exprime en J/K.kg. La même notion est utilisée en thermochimie mais rapportée à une mole (capacité thermique molaire en J/K.mol).

b) Principe

Un solide métallique homogène de masse m , de **chaleur massique c inconnue**, est chauffé dans une étuve à une température θ_2 . Le calorimètre de valeur en eau μ contient une masse m_1 d'eau à la température θ_1 .

On plonge le solide dans le calorimètre : la température finale d'équilibre est θ_f

→ Démontrer (**si temps**) que la chaleur massique du solide est :

$$c = \frac{(m_1 + \mu)(\theta_f - \theta_1)}{m(\theta_2 - \theta_f)} c_{\text{eau}}$$

c) Expérience

- Peser environ exactement et mesurer la température (ambiante) de 350 mL d'eau.
- Tarer la balance.
- Prendre un bloc gris dans l'étuve par la ficelle, et l'introduire rapidement dans le calorimètre.
- Mesurer la température finale et la masse du bloc métallique.

d) Calculs

La température de l'étuve est correctement connue, mais il faut un peu de temps pour amener le bloc métallique dans le calorimètre : il se refroidit un peu au contact de l'atmosphère, et θ_2 est donc une valeur maximale.

On peut donc estimer qu'elle peut être **au pire 5°C plus basse** que celle de l'étuve.

→ En déduire le **centre** et la **demi étendue** de la loi de distribution à choisir dans le tirage de Monte-Carlo pour cette température.

La valeur en eau μ du calorimètre a été obtenue « expérimentalement » dans la partie précédente.

- Pourquoi n'a-t-on pas besoin de refaire un tirage de Monte-Carlo pour μ ?
- Si on devait le faire, **quelle distribution** devrait-on choisir **d'après l'allure de l'histogramme** obtenu pour μ ?
- En prenant $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J/g.K}$, avec une précision parfaite, déterminer la chaleur massique du solide étudié, avec son incertitude, donc sous la forme : $c = \dots \pm \dots$ (unité)
- On ne sait pas très bien en quoi est fabriqué le solide en question : il est normalement en aluminium, mais un plaisantin a placé dans l'étuve quelques blocs en alliage de fer, nickel et titane : sur quel type de blocs avez-vous travaillé ?

Nom	Formule	Capacité thermique massique (J/g.°C)	Nom	Formule	Capacité thermique massique (J/g.°C)
Aluminium	<i>Al</i>	0,897	Krypton	<i>Kr</i>	0,248
Argent	<i>Ag</i>	0,235	Magnésium	<i>Mg</i>	1,023
Argon	<i>Ar</i>	0,520	Manganèse	<i>Mn</i>	0,479
Azote	<i>N₂</i>	1,040	Mercure	<i>Hg</i>	0,140
Béryllium	<i>Be</i>	1,825	Néon	<i>Ne</i>	1,030
Bore	<i>B</i>	1,026	Nickel	<i>Ni</i>	0,444
Carbone (graphite)	<i>C</i>	0,709	Octosoufre	<i>S₈</i>	0,710
Dibrome	<i>Br₂</i>	0,474	Or	<i>Au</i>	0,129
Dichlore	<i>Cl₂</i>	0,479	Platine	<i>Pt</i>	0,133
Difluor	<i>F₂</i>	0,824	Plomb	<i>Pb</i>	0,129
Dihydrogène	<i>H₂</i>	14,304	Radon	<i>Rn</i>	0,094
Dijode	<i>I₂</i>	0,214	Scandium	<i>Sc</i>	0,568
Dioxygène	<i>O₂</i>	0,918	Sélénium	<i>Se</i>	0,321
Chrome	<i>Cr</i>	0,449	Silicium	<i>Si</i>	0,705
Cobalt	<i>Co</i>	0,421	Tétraposphore	<i>P₄</i>	0,769
Cuivre	<i>Cu</i>	0,385	Titane	<i>Ti</i>	0,523
Étain	<i>Sn</i>	0,228	Tungstène	<i>W</i>	0,132
Fer	<i>Fe</i>	0,449	Uranium	<i>U</i>	0,116
Gallium	<i>Ga</i>	0,371	Vanadium	<i>V</i>	0,489
Germanium	<i>Ge</i>	0,320	Xénon	<i>Xe</i>	0,158
Hélium	<i>He</i>	5,193	Zinc	<i>Zn</i>	0,388

Le résultat est acceptable si le **z-score** obtenu $z = \frac{\bar{c} - c_{\text{réf}}}{u(c)}$ est en valeur absolue inférieure à 2, où $\bar{c}$ est le résultat expérimental obtenu et $c_{\text{réf}}$ la valeur de référence : on est alors à moins de 2 écarts types de la valeur de référence.

Si ce n'est pas le cas, c'est probablement qu'il y a des **erreurs**, appelées **biais**, dans l'expérience ; il peut s'agir :

- d'un **modèle** théorique **faux** ;
- d'une **erreur** dans les **manipulations** ;
- d'une **valeur** expérimentale **incorrectement lue** ;

Le z-score peut aussi être mauvais, trop élevé, sans qu'il y ait des biais, par **sous-estimation des incertitudes** sur les variables expérimentales.

➔ Est-ce que le z-score est correct ici ? Si non, quelle pourrait être la cause du problème ?

III – DÉTERMINATION DE LA CHALEUR LATENTE DE FUSION DE LA GLACE

a) Qu'est ce que c'est ?

C'est l'énergie à fournir à 1 kg de glace pour entraîner la fusion totale de celle-ci. Elle s'exprime en J/kg. Elle est fonction pour un corps pur donné de la pression et de la température à laquelle se déroule le changement d'état (ici à $P^0 = 1,013 \text{ bar}$; $T = 273,15 \text{ K}$). On rencontre également son équivalent molaire en chimie.

b) Expérience

- Peser environ exactement et noter la température de 350 mL d'eau à température ambiante. Tarer la balance.
- Ajouter 3 ou 4 gros glaçons de glace **fondante** et essuyée avec du papier absorbant ; agiter jusqu'à fusion totale.
- Noter la température finale et la masse de glace introduite.

c) Calculs

- Exprimer littéralement la variation d'enthalpie ΔH_{glace} de la glace lors de la transformation : attention aux nombres d'étapes !
Pourquoi a-t-on choisi de la glace fondante plutôt que de la glace qui sort du congélateur ?
- En déduire l'expression de la chaleur latente de fusion de l'eau L_{fus} en fonction des grandeurs expérimentales, à partir de l'application du premier principe enthalpique sur le système {eau+glace+calorimètre}
- Procéder à un calcul d'incertitudes.