

TP25 : Calorimétrie

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES TRAVAILLÉES :

- ▷ Mesurer une température.
- ▷ Mettre en oeuvre une technique de calorimétrie.
- ▷ Mettre en oeuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion).

MATÉRIEL :

Balance, calorimètre à vase Dewar, éprouvette graduée (250 mL), chronomètre, thermomètre, bouilloire, cylindres métalliques chauffés au préalable dans une étuve, pince, morceau de glace, thermoplongeur, potence et pince, support élévateur.

Les **capacités thermiques massiques** et **enthalpies massiques de changement d'état** des matériaux sont des données tabulées très utiles pour résoudre des problèmes de thermodynamique qui reposent sur un bilan d'énergie ou d'entropie.

Métal	Capacité thermique massique ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)
Acier	435
Cuivre	385
Aluminium	897
Plomb	129

FIGURE 1 – Valeurs tabulées des capacités thermiques massiques de quelques métaux

Dans les exercices, on retrouve souvent les données numériques suivantes :

- ▷ capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau,l} = 4,186 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ capacité thermique massique de la glace $c_{eau,s} = 2,060 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ enthalpie massique de fusion de la glace d'eau : $\Delta_{fus}h = 333,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

La **calorimétrie** désigne un ensemble de techniques expérimentales permettant de mesurer ces grandeurs énergétiques caractéristiques des matériaux.

L'objectif de cette séance est de mettre en oeuvre des méthodes de calorimétrie.

Le système fermé étudié sera en contact avec l'atmosphère à pression constante P_{atm} . On appliquera donc le **premier principe de la thermodynamique** sous sa forme **enthalpique** : $\Delta H = Q + W'$, où Q représente le transfert thermique reçu par le système et W' le travail reçu autre que celui des forces de pression.

Lorsqu'on parlera de **calorimètre**, on inclura ses accessoires (thermomètre et agitateur) ainsi que l'air contenu à l'intérieur de l'enceinte, car ils participent aux échanges thermiques. Nous négligerons les échanges thermiques entre l'intérieur du calorimètre et l'extérieur, ce qui revient à supposer que le calorimètre est parfaitement calorifugé. Cette approximation, qui permettra d'écrire le premier principe sous la forme $\Delta H = W'$, sera valable à condition que la durée des expériences soit faible devant la durée caractéristique des échanges thermiques.

PROBLÉMATIQUE :

Comment mesurer une capacité thermique massique ou une enthalpie massique de changement d'état ?

1 Mesure de la capacité thermique du calorimètre

1.1 Principe de la mesure

La première chose à faire est de déterminer la **capacité thermique** du calorimètre lui-même, car elle interviendra dans l'analyse théorique des résultats.

Le calorimètre 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 $\Delta H_{cal} = C_{cal}\Delta T$.

Le calorimètre doit être utilisé dans les mêmes conditions que celles des expériences qu'on fera ensuite, à savoir avec ses accessoires (couvercle, vase métallique, thermomètre, agitateur...). Le couvercle est muni d'un trou permettant de laisser passer un thermomètre et un agitateur.

Pour déterminer C_{cal} , 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_f .

Q1. En appliquant le premier principe de la thermodynamique à un système que vous définirez soigneusement, montrer que

$$C_{cal} = -c_{eau,l} \left(m_1 + m_2 \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} \right).$$

1.2 Protocole 1

Mettre en oeuvre le protocole suivant :

- Peser le vase métallique (sec) avant toute manipulation (sa masse est notée m_0).
- Introduire une masse $m_1 = 150$ 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 ($m_2 \approx 150$ g, à peser précisément après la manipulation) à une température $T_2 \approx 60^\circ\text{C}$.
- Mesurer la température T_2 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_f après mélange.
- Peser la masse totale ($m_0 + m_1 + m_2$) et en déduire la masse m_2 .

1.3 Exploitation

Q2. En déduire la capacité thermique du calorimètre.

Q3. Pourquoi pèse-t-on la masse m_2 après l'expérience et non avant son introduction ?

Q4. On appelle "masse en eau du calorimètre" la masse d'eau $m_{eau,cal}$ qui aurait la même capacité thermique que ce dernier : $C_{cal} = m_{eau,cal}c_{eau,l}$. La calculer. Quel peut être l'intérêt de cette grandeur ?

Q5. Lister les principales causes d'incertitude lors de la mesure de la capacité thermique du calorimètre.

2 Capacité thermique massique d'un métal

On souhaite ensuite déterminer la capacité thermique massique d'un morceau de métal (cuivre ou acier).

Les morceaux de métal que vous allez manipuler ont été placés dans une étuve qui les maintient à une certaine température.

2.1 Principe de la mesure

Le calorimètre contient, au départ, une masse m_1 d'eau liquide, l'ensemble {calorimètre+eau} étant à la température T_1 . On introduit une masse m_2 de métal, de capacité thermique massique $c_{métal}$, préalablement chauffé à une température $T_2 > T_1$. On attend que l'équilibre thermique soit atteint à la température T_f .

Q6. Montrer que

$$c_{métal} = - \frac{m_1 c_{eau,l} + C_{cal}}{m_2} \frac{T_f - T_1}{T_f - T_2}.$$

Modifier cette expression pour y faire apparaître la masse en eau du calorimètre.

2.2 Protocole 2

Mettre en oeuvre le protocole suivant :

- Remplir 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, sans vous brûler, et le placer rapidement (pour qu'il n'ait pas le temps de refroidir) dans l'eau du calorimètre.
- La température s'élève. On attend qu'elle se stabilise, et on relève sa valeur T_f .
- Peser le contenu du vase du calorimètre à la fin de l'expérience pour en déduire la masse m_2 du métal introduit.

2.3 Exploitation

Q7. Déduire de vos mesures la valeur de la capacité thermique massique du métal.

Q8. Mettre en commun les résultats de la classe (pour chacun des deux matériaux), pour en calculer la moyenne, l'écart-type puis l'incertitude-type sur la moyenne.

Si on a effectué N mesures d'une grandeur x et que l'écart-type expérimental de ces N mesures vaut $\sigma_{N-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$, alors l'écart-type de la moyenne vaut $u(\bar{x}) = \frac{\sigma_{N-1}}{N}$.

Q9. 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 quant à l'accord ou non entre valeur mesurée et valeur tabulée. Commenter.

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

3.1 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 ajoute une masse m_2 de glace à la température $T_2 = 0^\circ\text{C}$ dans le calorimètre.
- Pour accélérer l'expérience (de sorte que les pertes thermiques puissent être négligées en meilleure approximation), 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 chauffante de puissance $P = 500\text{W}$ est alimentée.

Q10. Montrer que

$$\Delta_{fus}h = \frac{P\Delta t}{m_2} - \frac{m_1 c_{eau,l} + C_{calo}(T_f - T_1)}{m_2} - c_{eau,s}(T_f - T_2)$$

et transformer cette expression pour y faire apparaître la masse en eau du calorimètre.

3.2 Protocole 3

Mettre en oeuvre le protocole suivant :

- Placer dans le calorimètre une masse $m_1 \approx 200\text{ g}$ que l'on pèsera précisément. Attendre que la température se stabilise et noter la valeur T_1 .
- Relier la résistance chauffante à l'alimentation.
- Introduire une masse m_2 ($\approx 40\text{ g}$, qu'il faudra peser précisément à la fin) de la glace à $T_2 = 0^\circ\text{C}$.
- Allumer l'alimentation de la résistance chauffante et déclencher le chronomètre à ce moment-là.
- Arrêter l'expérience au bout de quelques minutes, quand toute la glace a fondu : noter la durée Δt et la température finale T_f .
- Peser la masse m_2 de glace introduite.

3.3 Exploitation

Q11. En déduire la valeur de l'enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{fus}h$.

Q12. Mettre en commun les résultats de la classe pour en déduire la moyenne, l'écart-type expérimental et l'incertitude-type.

Q13. Comparer à la valeur tabulée en calculant l'écart normalisé. Commenter.