

TP N° 25 : CALORIMETRIE : METHODE DES MELANGES

I. Préambule.

Ce TP utilise une sonde de température réalisée à l'aide d'un montage électronique utilisant une diode Zener LM 335 aux bornes de laquelle la tension V varie linéairement avec la température ; le montage comporte un potentiomètre qui doit être réglé de façon à ce que $V = 2,73 \text{ V}$ pour $T = 273 \text{ K}$.

Plonger la sonde dans un béccher de 500 mL contenant un mélange eau - glace à 0°C (vérifier cette température à l'aide d'un thermomètre : le 0°C est souvent long à atteindre) et régler le potentiomètre à l'aide de la vis pour qu'un voltmètre aux bornes de la diode affiche $2,73 \text{ V}$ (relier la sonde à l'interface de l'ordinateur, utiliser le logiciel Synchronie, bouton *matériel tester système*).

II. Mesure de la capacité thermique du cuivre.

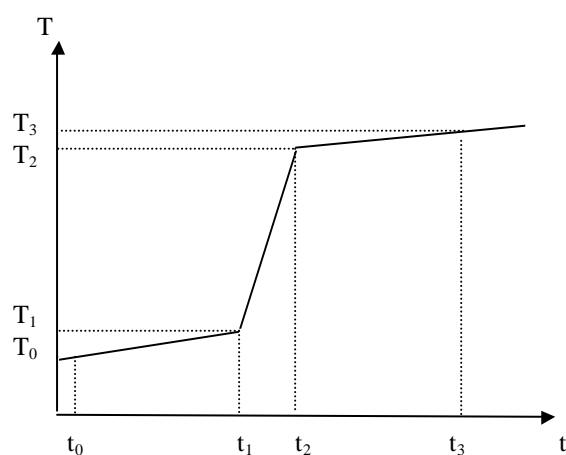
1. Principe.

Un calorimètre à vase Dewar, de valeur en eau μ , contient une masse m_e d'eau à la température T_1 . L'introduction d'un échantillon de cuivre de masse m_{Cu} à la température T_1' provoque une variation de la température de l'eau que l'on suit en fonction du temps avec la sonde de température reliée à l'interface d'un ordinateur utilisant le logiciel Synchronie. On accède à la mesure de la capacité thermique massique du cuivre dont la valeur lue dans des tables est $c_{\text{Cu}} = 0,388 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ dans le domaine de température considéré.

2. Choix des paramètres, pertes thermiques.

La valeur en eau du calorimètre est donnée ($\mu = 21,2 \text{ g}$ dans le domaine de température considéré) ; on choisit une quantité d'eau juste suffisante pour recouvrir le solide, soit $m_e = 260 \text{ g}$; la masse de l'échantillon est $m_{\text{Cu}} = 175,7 \text{ g}$; la capacité thermique massique de l'eau est $c_e = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ dans le domaine de température considéré.

On désire se placer dans le cas où la température T de l'eau reste toujours inférieure à la température ambiante de façon à ce que l'ensemble (calorimètre - eau contenue) se réchauffe par perte thermique de t_0 à t_1 , comme de t_2 à t_3 , donc aussi de t_1 à t_2 (voir le graphe linéarisé ci-dessous).



À l'instant t_1 on introduit l'échantillon dans l'eau à la température T_1' .

À l'instant t_2 les échanges thermiques entre l'eau et l'échantillon ont cessé, la température commune de l'eau et de l'échantillon est T_2 .

En relevant la température de l'eau avant et après l'expérience (T_0 à l'instant t_0 ; T_3 à l'instant t_3) on peut chiffrer les pertes thermiques moyennes de l'ensemble (calorimètre - eau contenue) avec l'extérieur entre les instant t_1 et t_2 .

Dans ce modèle linéarisé, la puissance moyenne de fuite vaut :

- $\frac{(m_e + \mu) c_e (T_1 - T_0)}{t_1 - t_0}$ de t_0 à t_1 ;
- $\frac{(m_e + \mu) c_e (T_3 - T_2)}{t_3 - t_2}$ de t_2 à t_3 ;
- en moyenne, si $t_1 - t_0 = t_3 - t_2$:

$$(m_e + \mu) c_e \frac{T_1 - T_0 + T_3 - T_2}{2(t_1 - t_0)}$$

La fuite thermique moyenne entre les instant t_1 et t_2 s'écrit alors :

$$Q_p = (m_e + \mu) c_e \frac{T_1 - T_0 + T_3 - T_2}{2(t_1 - t_0)} (t_2 - t_1) = (m_e + \mu) c_e \Delta T \quad \text{où} \quad \Delta T = \frac{t_2 - t_1}{2(t_1 - t_0)} (T_1 - T_0 + T_3 - T_2)$$

Le bilan thermique $\Delta H = Q_p$ entre t_1 et t_2 s'écrit alors :

$$(m_e + \mu) c_e (T_2 - T_1) + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_2 - T_1') = (m_e + \mu) c_e \Delta T \quad (> 0 : \text{réchauffement par perte thermique}).$$

Notons θ_i les températures en degrés Celsius correspondant aux températures T_i en kelvins.

Pour se placer dans les conditions du graphe ci-dessus on choisit θ_0 de l'ordre de 10°C (on utilisera de l'eau refroidie, placée au réfrigérateur) et θ_1' de l'ordre de 100°C (attention, le four dans lequel on place le solide monte très rapidement en température). En effet, la valeur de θ_2 estimée en négligeant les pertes thermiques, à l'aide de la valeur de la capacité thermique massique du cuivre donnée dans les tables, est alors de $15^\circ\text{C} < 22^\circ\text{C}$ (température ambiante).

$$(\text{Calcul : } \theta_2 = \frac{(m_e + \mu) c_e \theta_1 + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} \theta_1'}{(m_e + \mu) c_e + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}}} = 15^\circ\text{C})$$

On choisit $t_1 - t_0 = t_3 - t_2 = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$.

3. Logiciel Synchronie.

La durée totale de l'expérience est alors d'environ 30 min . Si l'on enregistre une température toutes les 10 s il faut choisir :

Dans le menu *paramètres* :

- sous-menu *acquisition* :

- *réglages*

points : 180

moyenne : 64

répéter : 1

- *durée*

échantillon : 10 s

(la durée totale se calcule automatiquement : 30 min)

- *déclenchement*

source : aucune

- sous-menu *entrées A/D* :

- *définition*

nom : le nom de l'acquisition

unité : l'unité dans laquelle on acquiert la grandeur

fenêtre 1

- sous-menu *fenêtres* : une échelle qui permette d'enregistrer les températures entre environ 10 °C et 15 °C , ou, pour être à l'aise, entre 280 K (7 °C) et 295 K (22 °C) , soit en volts, dans *échelle en Y* : *minimum* 2,80 ; *maximum* 2,95 .

- il suffira alors d'appuyer sur la touche *F 10* pour démarrer l'acquisition.

4. Expérience.

- Placer le solide dans l'étuve : une tige rigide permet de faire passer le fil accroché à l'anneau dans la gorge de l'étuve. On veillera à ce qu'en position finale le cylindre soit centré dans le four, on place alors, dans la cavité intérieure au cylindre, le thermomètre réservé à cet effet. Ne pas faire chauffer tout de suite.

- Peser 260 g d'eau refroidie : peser d'abord le vase intérieur du calorimètre, sec, tarer et peser 260 g d'eau refroidie (on s'aidera d'une pipette non graduée pour ajuster).

- Reconstituer le calorimètre, y placer le barreau aimanté (décaler le calorimètre sur le plateau de l'agitateur pour que le barreau puisse tourner à côté du cylindre de cuivre qui sera placé au centre : placer donc l'ouverture du calorimètre à l'aplomb du four).

- Introduire la sonde de température, reliée à l'interface de l'ordinateur, dans l'eau, fermer le calorimètre et commencer l'acquisition.

- Mettre le four en marche, thermostat à 100 °C.


- Après avoir légèrement dépassé 10 min d'acquisition, plonger le solide dans le calorimètre : la température affichée par la sonde à l'intérieur du solide est d'un peu plus de 100 °C ,enlever le thermomètre, faire glisser la ficelle jusqu'à ce que le cylindre soit juste au dessus de l'eau et replacer alors le thermomètre pour mesurer la température interne du cylindre T_1 (attendre l'équilibre thermique), puis déposer le cylindre au fond du calorimètre.


5. Résultats.

- a) L'acquisition étant terminée, cliquer sur le bouton *tableur* pour faire afficher toutes les valeurs mesurées :

- sélectionner l'entrée *A0* ou *température* et cliquer sur *+ ajouter*

- sélectionner l'abscisse temps *T* et cliquer sur *+ ajouter*

- cliquer sur *OK* puis quitter pour retrouver le graphe 

- b) Dans le menu *traitement* , sous-menu *modélisation* procéder à la modélisation linéaire (fonction à choisir) de la première partie du graphe en choisissant la *zone de sélection*  en déplaçant les deux curseurs proposés.

Quitter par la flèche et demander le *calcul* .

Procéder à la modélisation linéaire de la seconde partie du graphe à l'aide du bouton *nouveau* et procéder comme précédemment. Traiter de même la troisième partie du graphe.

- c) On mesure à l'aide du réticule les instants t_0, t_1, t_2, t_3 et les températures T_0, T_1, T_2, T_3 .

- d) Evaluer les pertes sous la forme ΔT .

Déterminer la capacité thermique du cuivre.

Comparer cette valeur à celle des tables.

Imprimer le graphe et la feuille de calcul.

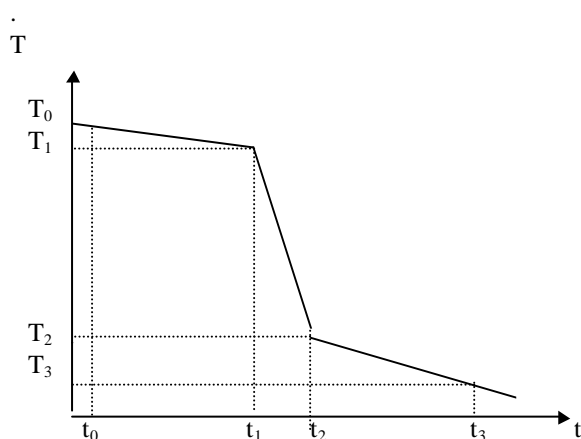
III. Mesure de l'enthalpie massique de fusion de la glace.

1. Principe.

Le calorimètre précédent contient une masse m_e d'eau à la température T_1 . L'introduction de quelques glaçons de masse m_g à la température de 0°C (provenant d'un mélange eau - glace à 0°C) provoque une variation de température de l'eau que l'on suit avec la sonde de température comme précédemment. On en déduit l'enthalpie massique de fusion de la glace dont la valeur lue dans les tables est $L = 334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ à 0°C .

2. Choix des paramètres, pertes thermiques.

On désire se placer dans le cas où la température T de l'eau reste toujours supérieure à la température ambiante de façon à ce que l'ensemble (calorimètre - eau contenue) se refroidisse par perte thermique de t_0 à t_1 , comme de t_2 à t_3 , donc aussi de t_1 à t_2 (voir le graphe linéarisé ci-après)



A l'instant t_1 on introduit les glaçons dans l'eau à la température T_1 .

A l'instant t_2 les échanges thermiques entre l'eau et les glaçons ont cessé : l'eau et l'eau de fonte sont à la température T_2 .

En relevant la température avant et après l'expérience (T_0 à l'instant t_0 ; T_3 à l'instant t_3) on peut chiffrer les pertes thermiques moyennes de l'ensemble (calorimètre - eau contenue) avec l'extérieur entre les instants t_1 et t_2 .

Dans ce modèle linéarisé, on obtient comme précédemment en moyenne :

$$Q_p = (m_e + \mu) c_e \Delta T \quad \text{où} \quad \Delta T = \frac{t_2 - t_1}{2(t_1 - t_0)} (T_1 - T_0 + T_3 - T_2)$$

Le bilan thermique $\Delta H = Q_p$ entre t_1 et t_2 s'écrit alors :

$$(m_e + \mu) c_e (T_2 - T_1) + m_g L + m_g c_e (T_2 - 273) = (m_e + \mu) c_e \Delta T \quad (< 0 : \text{refroidissement par perte thermique}).$$

Pour se placer dans les conditions du graphe ci-dessus on choisit $m_e = 200 \text{ g}$; θ_0 de l'ordre de 50°C (on utilisera de l'eau tiédie dans un thermostat) et m_g de l'ordre de 20 à 30 g (2 à 3 glaçons). En effet la valeur de θ_2 estimée en négligeant les fuites thermiques, pour une masse de glace de 25 g , à l'aide de la valeur de l'enthalpie massique de fusion de la glace des tables est alors de $37^\circ\text{C} > 22^\circ\text{C}$ (température ambiante).

$$\text{(Calcul : } \theta_2 = \frac{(m_e + \mu) c_e \theta_1 - m_g L}{(m_e + \mu) c_e + m_g c_e} = 37^\circ\text{C)}$$

On choisit $t_1 - t_0 = t_3 - t_2 = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$.

3. Logiciel Synchronie.

Le paramétrage est le même que précédemment, mais on choisit cette fois une échelle qui permette d'enregistrer les températures entre environ 50°C et 37°C ; ou pour être à l'aise, entre 328 K (55°C) et 298 K (25°C) ; soit en volts :
minimum 2,95 ; maximum 3,30

4. Expérience.

- Peser 200 g d'eau tiédie : peser d'abord le vase intérieur préalablement essuyé, avec le barreau aimanté et le couvercle (il y aura condensation sur le couvercle), y introduire 200 g d'eau tiédie (on s'aidera d'une pipette pour compléter) (ne pas utiliser la touche tare, il faut connaître la masse de l'ensemble pour connaître ensuite celle de l'eau de fonte).
- Reconstituer le calorimètre et le poser sur le plateau de l'agitateur, mettre en place la sonde de température, fermer le calorimètre et commencer l'enregistrement.
- Après avoir légèrement dépassé 10 min d'acquisition, introduire 2 à 3 glaçons à 0°C (glace fondante) (glaçons essuyés).
- Peser à la fin de l'expérience le vase intérieur et l'eau contenue (avec le barreau aimanté et le couvercle) : on en déduit la masse de glace : m_g .

5. Résultats.

- a) Procéder comme précédemment
 - b) Evaluer les pertes sous la forme ΔT .
- Déterminer l'enthalpie massique de fusion de la glace.
Comparer cette valeur à celle des tables.
Imprimer le graphe et la feuille de calcul.

IV. Conclusion.

Le problème reste l'équilibre thermique de l'échantillon de cuivre, ou celui de la glace fondante, avant leur introduction dans l'eau. On s'attend en thermodynamique à une précision de l'ordre de 10 %, on obtient des mesures nettement moins bonnes...

Retenons un point positif : pour des échanges thermiques de courte durée à l'intérieur du calorimètre (quelques secondes dans les deux cas étudiés) les fuites thermiques sont négligeables. Retenez-le pour la chimie !