

# TP 25-26

## Détermination d'une enthalpie de transition de phase et de capacités thermiques massiques.

### I Objectifs

- Utiliser une notice pour déterminer la capacité thermique d'un calorimètre.
- Utiliser la méthode des mélanges pour déterminer :
  - l'enthalpie de fusion de la glace d'eau.
  - la capacité thermique massique de différents métaux.

### II S'approprier

#### A Définition : la calorie

La calorie est une ancienne unité de mesure exprimant une quantité d'énergie thermique (anciennement appelée chaleur, mot qui vient lui-même de *calor* en latin). Elle est définie comme étant la quantité d'énergie que l'on doit fournir à un gramme d'eau pour que sa température passe de 15 °C à 16 °C, à pression normale. Une calorie correspond à 4,18 J.

#### B Le calorimètre

Un calorimètre (ci-contre) est un récipient à doubles parois de verre entre lesquelles on a fait le vide (on parle souvent de vase Dewar). La surface de la paroi intérieure est par ailleurs argentée pour limiter le rayonnement thermique. Le calorimètre est fermé par un couvercle permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante (non utile dans notre cas). Pour réaliser les expériences, on introduit dans le calorimètre, soit un vase en aluminium, soit un vase en verre. Le système est relativement bien isolé et les échanges thermiques avec l'extérieur sont très réduits.



Le calorimètre est caractérisé par sa capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  ou par sa valeur en eau  $\mu$  correspondant à la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. On a ainsi  $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$ , où  $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  est la capacité thermique massique de l'eau. La valeur en eau ou la capacité thermique du calorimètre tient compte de la capacité thermique de toutes les parties du calorimètre en contact thermique avec le contenu du vase (y compris l'agitateur, le thermomètre...).

#### C La méthode des mélanges : détermination d'une capacité thermique inconnue

La méthode présentée ci-après permet de déterminer une capacité thermique massique  $c$  inconnue.

Etat initial : Le calorimètre (et ses accessoires représentés par leur valeur en eau  $\mu$ ) contenant une masse connue  $m_1$  d'eau de capacité thermique massique  $c_{\text{eau}}$  est en équilibre thermique à la température  $\theta_{\text{ini}}$ . A l'extérieur du calorimètre un corps de masse  $m_2$  connue et de capacité thermique massique  $c$  inconnue est chauffée à la température  $\theta_{\text{s}}$ .

Introduction de la masse : Le système tend à l'équilibre thermique.

Etat final : Le calorimètre, les masses  $m_1$  et  $m_2$  sont à la température  $\theta_{\text{fin}}$ .

## D Détermination de l'enthalpie de fusion de la glace d'eau

Dans le calorimètre de capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  connue (représenté par sa valeur en eau  $\mu$ ), contenant une masse  $m_1$  d'eau liquide à la température initiale  $\theta_{\text{ini}}$ , on introduit une masse  $m_2$  d'eau glace qui doit être à la température  $\theta_{\text{glace}} = 0^\circ\text{C}$ . Après fusion de toute la glace et équilibre thermique, on note la température finale de l'ensemble du système  $\theta_{\text{fin}}$ .

**Définition** : On appelle enthalpie de fusion de la glace, notée  $\ell_F$ , la variation d'enthalpie massique de ce corps lorsqu'il passe de l'état glace à l'état liquide, à une température donnée. Ainsi

$$\Delta H_{\text{fus}} = m_2 \ell_F$$

Un bilan enthalpique permettra alors de calculer  $\ell_F$ .

## E Les corrections calorimétriques

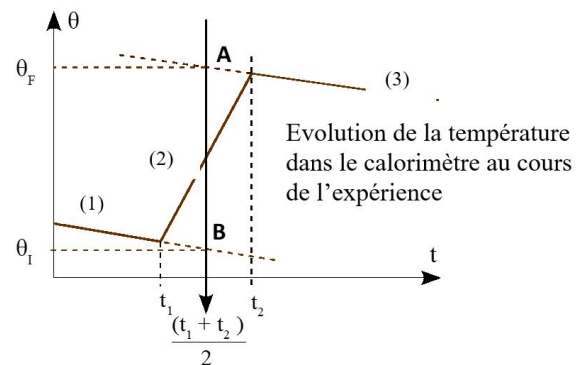
Aucun dispositif n'est rigoureusement adiabatique : des transferts thermiques parasites entre le calorimètre et le milieu extérieur suivent en première approximation la loi de Newton. Cette loi exprime le transfert thermique  $\delta Q$  ayant lieu pendant la durée  $dt$  entre un corps de surface  $S$  à la température  $\theta_{\text{corps}}$  et l'extérieur à la température  $\theta_{\text{ext}}$  selon :

$$\delta Q = kS(\theta_{\text{corps}} - \theta_{\text{ext}})$$

Avec  $k$  un coefficient constant dit coefficient conducto-convectif. Il existe plusieurs méthodes pour tenter de corriger l'erreur systématique due à ces transferts thermiques. La correction la plus courante est celle de Regnault.

### II.E.1 Les mesures

Dans le cas de la méthode des mélanges, on met un capteur de température dans le calorimètre afin de mesurer la température en continu au cours de l'expérience. L'évolution de la température modélisée par des droites est représentée ci-contre. Pour obtenir une telle courbe, il faut commencer les mesures environ 5 min avant l'introduction du corps chauffé ou de la glace dans le calorimètre et continuer environ 10 min après l'instant de la seconde rupture de pente.



### II.E.2 Détermination de $\theta_F$ et $\theta_I$

- On modélise la courbe d'évolution des températures par trois portions de droites qui définissent les instants  $t_1$  et  $t_2$ . Les portions (1) et (3) correspondent uniquement au refroidissement du aux transferts entre le calorimètre et l'extérieur (défauts de calorifugeage).
- On trace ensuite la droite verticale d'équation

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

dont l'intersection avec les droites (1) et (3) donne les points A et B d'ordonnées respectives  $\theta_F$  et  $\theta_I$ .

- $\theta_F - \theta_I$  représente la véritable variation de température du calorimètre à utiliser dans les calculs.

### III Analyser

#### A Déterminer la capacité thermique du calorimètre

À partir d'un extrait de la notice fournie en fin d'énoncé, déterminer la capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  du calorimètre lorsqu'il est muni de son vase en aluminium. On veillera à utiliser les unités usuelles. On en déduira enfin la valeur en eau totale du calorimètre  $\mu$ .

#### B Analyse de la méthode des mélanges

1. Caractériser la transformation (isochore, isobare, réversible...) subit par le système  $S = \{\text{calorimètre}, m_1, m_2\}$ .
2. En déduire que  $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_S = 0$  (en supposant le système parfaitement adiabatique).
3. Exprimer  $\Delta H_{\text{calo}}$ ,  $\Delta H_{m1}$  et  $\Delta H_{m2}$  en fonction de  $C_{\text{calo}}$ ,  $c_{\text{eau}}$ ,  $c$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\theta_{\text{ini}}$ ,  $\theta_S$  et  $\theta_{\text{fin}}$ .
4. La correction calorimétrique impose d'identifier

$$\theta_{\text{ini}} = \theta_I \quad \text{et} \quad \theta_{\text{fin}} = \theta_F$$

5. En exploitant le bilan enthalpique de cette expérience, exprimer la capacité thermique massique  $c$  du corps introduit.

#### C Analyse concernant la mesure de l'enthalpie de fusion de la glace

En exploitant le bilan enthalpique de cette expérience, exprimer l'enthalpie de fusion de la glace  $\ell_F$  en fonction de  $C_{\text{calo}}$ ,  $c_{\text{eau}}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\theta_{\text{ini}}$ ,  $\theta_{\text{glace}}$  et  $\theta_{\text{fin}}$ . De même, la correction calorimétrique impose :

$$\theta_{\text{ini}} = \theta_I \quad \text{et} \quad \theta_{\text{fin}} = \theta_F$$

### IV Réaliser

#### A Réglage de l'interface d'acquisition

Le tracé de la courbe calorimétrique  $\theta = f(t)$  se fait automatiquement par l'intermédiaire d'une sonde de température reliée à l'interface Orphy de l'ordinateur. Le réglage est le suivant :

- Dans latispro.
- Cliquer sur température.
- 900 s.
- 100 points.

#### B Détermination de l'enthalpie de fusion

##### IV.B.1 Mesure

Préparation des glaçons : Placer environ 150 g de glaçons (6 ou 7) dans un bécher contenant un peu d'eau liquide. Plonger le thermomètre et attendre l'équilibre thermique. L'indication du thermomètre doit être stable. (N.B : Le thermomètre peut présenter un déplacement du zéro, cela n'a pas d'importance, quand l'indication est stable, il y a équilibre entre l'eau et la glace). Quelle valeur attend-on pour cette température notée  $\theta_{\text{glace}}$  ? Expliquer.

Mesures calorimétriques :

- Peser le vase en aluminium du calorimètre vide.
- Faire chauffer de l'eau jusqu'à environ 45 °C (ou eau chaude du robinet) et mesurer à l'éprouvette graduée  $V_1 = 250 \text{ cm}^3$  d'eau. Les verser dans le calorimètre.
- Peser le vase du calorimètre contenant l'eau. En déduire  $m_1$  d'eau liquide « chaude ».
- Installer la sonde thermique reliée à Latispro et l'agitateur. Fermer le calorimètre. Agiter doucement et régulièrement. Lancer l'acquisition qui se fait toutes les 9 s et attendre que la température varie linéairement, soit environ 5 min.
- Sortir les glaçons de l'eau ; les sécher en les posant sur du papier filtre. Les introduire dans le calorimètre puis refermer rapidement, sans cesser d'agiter régulièrement. Continuer l'acquisition jusqu'à avoir atteint la température minimum.
- Continuer à agiter doucement et à relever la température pour terminer le tracé de la courbe calorimétrique, soit environ 8 min.
- Mesurer la masse  $m_2$  de glace ajoutée en pesant le calorimètre en fin d'expérience.

#### IV.B.2 Exploitation des résultats

- Effectuer la correction calorimétrique et déterminer  $\theta_I$  et  $\theta_F$ . Comme précédemment indiqué, la température  $\theta_I$  correspondra à la température  $\theta_{\text{ini}}$  et  $\theta_F$  correspondra à  $\theta_{\text{fin}}$ .
- Calculer la chaleur latente de fusion de la glace  $\ell_F$  grâce à l'expression obtenue dans la partie Analyser.
- La comparer à la valeur donnée dans les tables thermodynamiques.

### C Détermination de capacités thermique massique

#### IV.C.1 Matériel disponible

- Une éprouvette graduée.
- Des morceaux de plomb, de cuivre, de fer et d'aluminium dans de l'eau bouillante.
- Une balance de précision.
- Un calorimètre avec un vase en aluminium.
- Une sonde thermique reliée à un ordinateur avec interface Latispro.

#### IV.C.2 Protocole expérimental et réalisation

Quel est l'intérêt de placer les morceaux métalliques initialement dans de l'eau bouillante ? A quelle température est-il judicieux de se placer pour l'eau dans le calorimètre initialement ? Proposer un protocole expérimental utilisant la méthode des mélanges associée à la méthode des corrections calorimétriques pour déterminer les capacités thermiques massiques expérimentales  $c_{\text{exp}}$  du plomb, du cuivre... Réaliser l'expérience correspondant au protocole proposé.

Conseil : N'hésitez pas à prendre plusieurs masses. La variation de température sera plus importante et donc plus facilement exploitable. Par ailleurs, durant la mesure agitez régulièrement afin de conserver une température homogène.

#### IV.C.3 Exploitation des résultats

Présenter le bilan enthalpique de l'expérience. En déduire  $c_{\text{exp}}$  pour chacun des métaux testés. Confronter votre résultat à celui trouvé dans les tables thermodynamiques.

## V Valider et conclure

---

Valider vos résultats en les comparant aux valeurs théoriques. Proposer d'éventuelles pistes d'amélioration de vos protocoles. Les données nécessaires sont rassemblées ci-dessous. Ci-contre, un extrait de la notice Pierron du calorimètre.

## VI Données utiles

---

### A Données thermodynamiques

Capacités thermiques massiques en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

- eau liquide : 4185
- eau solide : 2100
- plomb : 129
- cuivre : 385
- fer : 444
- aluminium 897

enthalpie de fusion de la glace d'eau :  $\ell_F = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$

### B Extrait de la notice du calorimètre Pierron

- Diamètre extérieur : 170 mm
- hauteur extérieure : 215 mm
- Capacité utile du vase : 500 mL
- Capacité thermique totale du calorimètre (**hors vase aluminium**) : 14,7 Cal/degrés
- masse totale du dispositif à vide : 2,5 kg

## Programme officiel

- Mettre en œuvre une technique de calorimétrie ;
- Effectuer des bilans d'énergie ;
- Mettre en œuvre un capteur.