

TP 2 : Equilibre liquide-vapeur de l'eau, pression de vapeur saturante, chaleur latente de vaporisation

I. Introduction

Dans l'industrie, certaines grandeurs thermodynamiques sont indispensables pour des calculs d'énergie. En effet, si nous avons besoin de faire évaporer une certaine quantité d'eau en apportant juste assez d'énergie, il faut au préalable connaître la chaleur latente de l'eau, autrement appelée, l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau $\overline{\Delta_{vap}H}$.

II. Objectifs et mode opératoire général

Dans ce TP, nous allons déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau $\overline{\Delta_{vap}H}$ par deux méthodes.

1^{ère} méthode : Nous allons mesurer la pression de vapeur saturante de l'eau dans le domaine de température 45-100 °C, à l'aide d'un vacuomètre et nous allons modéliser son évolution. Cela nous permettra de calculer ensuite $\overline{\Delta_{vap}H}$.

2^{ème} méthode : Nous allons ensuite déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau en utilisant un thermoplongeur, un thermomètre et une balance. En traçant différentes courbes à partir de nos mesures, nous allons déterminer $\overline{\Delta_{vap}H}$.

III. Mesures de la pression de vapeur saturante puis détermination de l'enthalpie molaire de vaporisation

III.1. Rappels théoriques

La pression de vapeur saturante est liée à la tendance des molécules à passer de l'état liquide à l'état gazeux. Plus la pression de vapeur saturante d'une substance est élevée et plus cette substance aura tendance à s'évaporer (on dira qu'elle est d'autant plus "volatile").

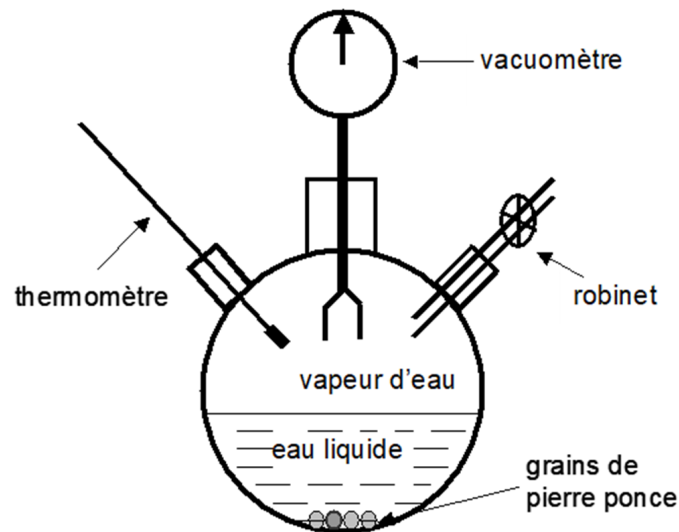
En thermodynamique, l'enthalpie de changement d'état d'un corps pur est par définition la variation d'enthalpie qui accompagne un changement d'état du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation. C'est la quantité d'énergie que l'on doit apporter au corps pur pour qu'il change d'état rapporté aux nombres de moles présentes.

III.2. Expérience utilisant un vacuomètre

III.2.a. Mode opératoire et réponses aux questions préalables

Auteurs : OLMETA Vincent, SUN Jixiang

On utilise un ballon qui comporte 3 ouvertures, comme indiqué sur le schéma ci-dessous :



Le vacuomètre mesure la dépression ΔP du ballon par rapport à la pression atmosphérique extérieure P_{atm} .

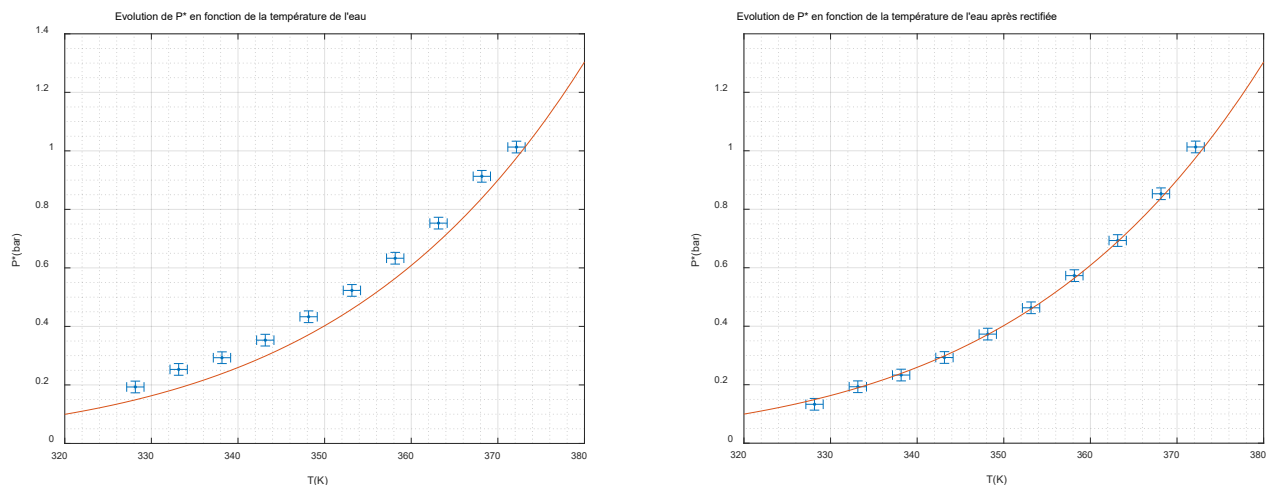
$$P_{ballon} = P_{atm} - \Delta P$$

La pression atmosphérique extérieure du jour est $P_{atm} = 1.013 \text{ bar}$.

On fait bouillir l'eau et on note la température $T_{atm} = 99 \text{ °C}$, cette température correspond à la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. A cette température, la pression de vapeur saturante de l'eau $P^* = P_{atm}$.

La pression à l'intérieur du ballon est égale à la pression de vapeur saturante car la vapeur d'eau a fait échapper l'air contenu dans le ballon pendant 10 minutes remplissant la partie où il n'y a pas d'eau liquide. Ainsi, lorsque l'on bouche le ballon, le seul gaz présent dans le ballon qui exerce une pression est la vapeur d'eau : donc, pendant le refroidissement, que l'on considère comme lent, la pression dans le ballon est forcément égale à la pression maximale que la vapeur d'eau peut exercer à la température considérée.

III.2.b. Détermination de la pression de vapeur saturante :



Pendant le refroidissement on note la pression et la température, puis on trace la courbe (T,P*) à l'aide de Matlab (figure à gauche) :

Les points bleus sont nos mesures, et la courbe rouge représente les valeurs théoriques données dans le polycopié.

Au fur et à mesure de la diminution de la température, la pression de vapeur saturante de l'eau doit diminuer.

$$P_{ballon} = P_{atm} - \Delta P$$

L'incertitude sur la pression et la température sont dues uniquement à la lecture, donc deux fois une demi-graduation, respectivement 0.02 bar et 1 °C.

Nous pouvons voir que notre courbe a une allure plutôt cohérente par rapport à celle théorique. Cependant, la courbe est largement décalée vers le haut, sauf le premier point (le premier point le plus haut). Il est possible que le vacuomètre soit mal étalonné car l'aiguille ne peut pas aller en dessous du 0, ou peut-être que l'air entre dans le ballon, entre le premier et le deuxième point. En prenant en compte ces hypothèses, on peut supposer que l'erreur est systématique et toujours égale à -0.06 bar (sauf le premier point où $\Delta P = 0$). On obtient alors la courbe de droite. Nous continuerons néanmoins nos calculs avec nos mesures directes.

Nous avons mesuré deux points supplémentaires : à 45°C, $P^*=0.17$ bar et à 40°C, $P^*=0.15$ bar qui sont cohérents avec les points déjà présents.

III.2.c. Détermination de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau

On exploite nos mesures pour déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau, à l'aide de l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_{gaz} - V_{liq})}$$

Pour l'intégrer, on fait ici 3 hypothèses :

1. Le volume molaire de la vapeur d'eau V_{gaz} est très grand par rapport au volume molaire V_{liq} de l'eau liquide : $V_{gaz} - V_{liq} \approx V_{gaz}$

En effet : $V_{eau\ liquide} = 18\text{mL}$ $V_{vapeur\ d'eau} = 22.414\text{L}$ et $22.414\text{L} \gg 18 \times 10^{-3}\text{L}$

Auteurs : OLMETA Vincent, SUN Jixiang

La vapeur d'eau est un gaz parfait : $\overline{V_{Gaz}} = \frac{RT}{P}$

2. Dans le domaine de température où nous restons, $\overline{\Delta_{vap}H}$ est donc constant.

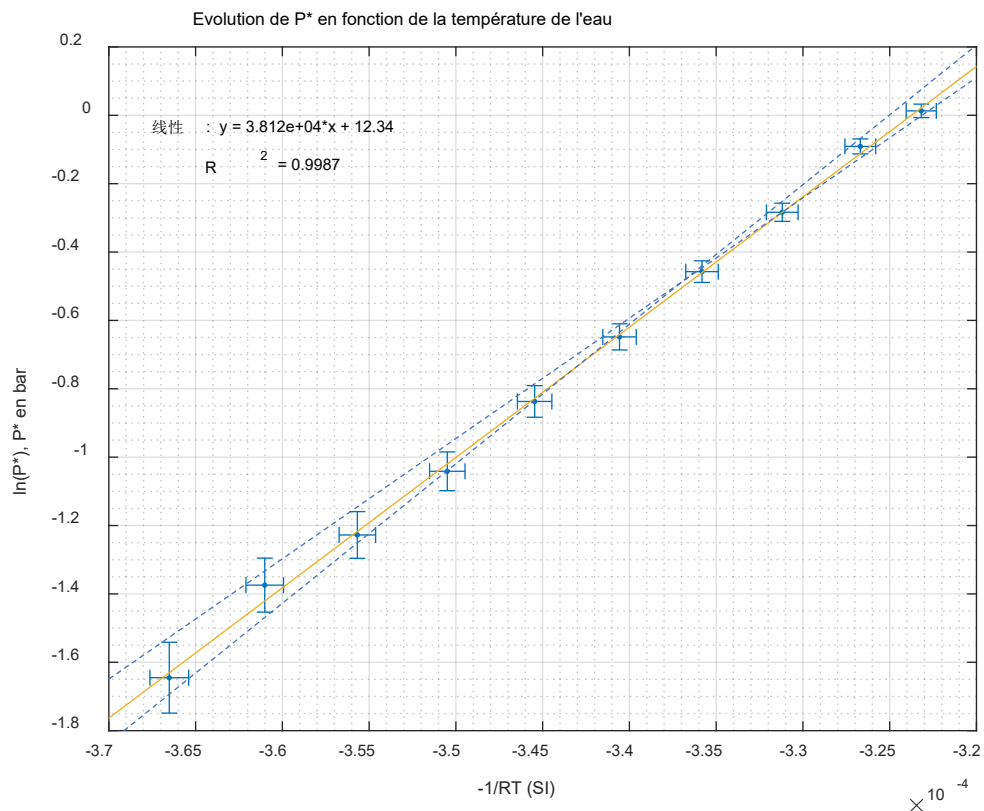
Donc on a :

$$\frac{dP}{dT} = P \times \frac{\overline{\Delta_{vap}H}}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\overline{\Delta_{vap}H}}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

Et par intégration, $\ln P^* = -\frac{\overline{\Delta_{vap}H}}{RT} + cte$

On trace $\ln P^*$ en fonction de $-\frac{1}{RT}$:



La pente de cette courbe correspond donc à $\overline{\Delta_{vap}H}$, 38.1 kJ/mol. Après le calcul d'incertitude, on obtient :

$$\overline{\Delta_{vap}H} = 38 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

III.3. Incertitudes :

L'incertitude sur la pression et la température sont dues uniquement à la lecture, donc deux fois une demi-graduation, respectivement 0.02 bar et 1 °C.

$$\Delta P^* = 0.02 \text{ bar}$$

$$\Delta T = 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Pour les rectangles d'incertitude des points mesurés, on a :

$$d(\ln P^*) = \frac{dP^*}{P^*} \Rightarrow \Delta \ln P^* = \frac{\Delta P^*}{P^*}$$

$$d\left(-\frac{1}{RT}\right) = \frac{dT}{RT^2} \Rightarrow \Delta\left(-\frac{1}{RT}\right) = \frac{\Delta T}{RT^2}$$

Pour connaître l'incertitude sur $\overline{\Delta_{vap}H}$ on trace sur MatLab les droites avec des coefficients directeurs extrêmes (minimum et maximum) en utilisant les rectangles d'incertitudes construits.

On obtient alors :

$$\overline{\Delta_{vap}H}_{max} = 40.8 \text{ kJ/mol} \quad \overline{\Delta_{vap}H}_{min} = 35.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta(\overline{\Delta_{vap}H}) = \max((\overline{\Delta_{vap}H}_{max} - \overline{\Delta_{vap}H}), (\overline{\Delta_{vap}H} - \overline{\Delta_{vap}H}_{min})) = 3.1 \text{ kJ/mol}$$

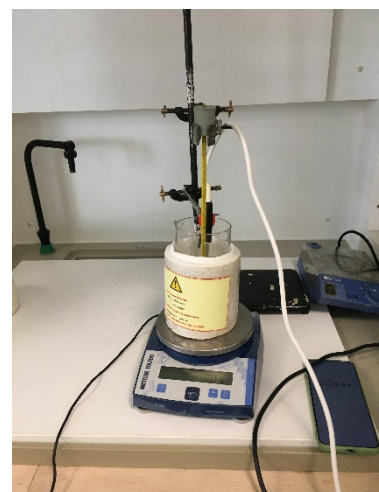
$$\Delta(\overline{\Delta_{vap}H}) = 3.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\overline{\Delta_{vap}H} = 38.1 \pm 3.1 \text{ kJ/mol} = 38 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

IV. Mesure de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau avec le thermoplongeur

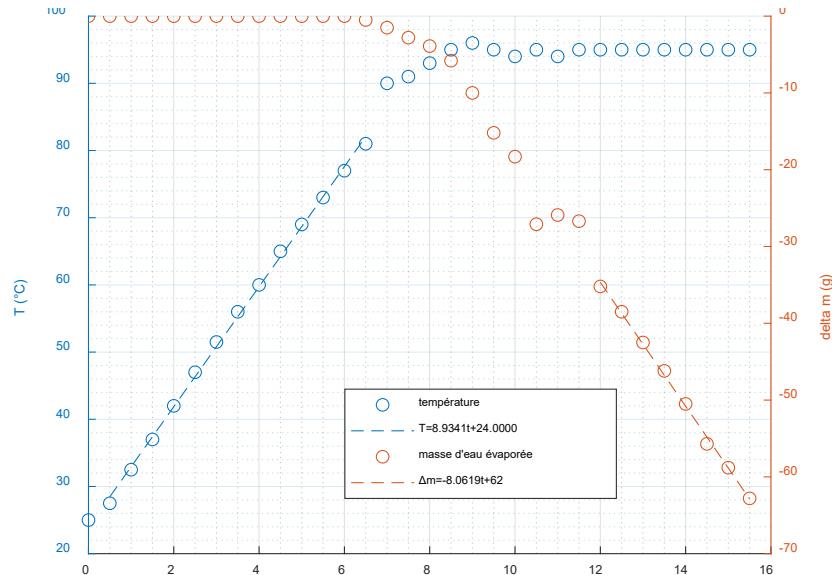
IV.1. Protocole

Dans cette partie, on va mesurer $\overline{\Delta_{vap}H}$ par une autre méthode. On va faire bouillir de l'eau avec un thermoplongeur, dont la puissance sera déterminée, et on mesure la masse de l'eau évaporée pendant l'ébullition. En supposant que la puissance fournie par le thermoplongeur est entièrement utilisée pour faire évaporer de l'eau, on aura bien accès à $\overline{\Delta_{vap}H}$.



IV.2. Expérience et calcul

On introduit une quantité d'eau à la température ambiante et de masse $m_{\text{eau}} = 413.8 \text{ g}$ dans le calorimètre, et on le met sur la balance. On plonge un thermoplongeur et un thermomètre dans l'eau. On branche le thermoplongeur et déclenche le chronomètre pour compter le temps t . Ainsi, on peut mesurer la température T et la masse perdue Δm en même temps, en supposant que l'eau est toujours homogénéisée. On note t , T et Δm puis on trace la courbe.



La température de l'eau et sa masse en fonction du temps

Lors de l'ébullition, il ne faut pas avoir de projections d'eau, sinon la masse de l'eau diminue sans qu'elle ait été évaporée, ce qui fausserait les calculs. $\overline{\Delta_{vap}H}$ calculée grâce à l'expérience serait alors inférieur à la valeur réelle. En effet, on considérerait cette quantité d'eau perdue comme évaporée alors qu'elle ne l'est pas.

Les courbes comportent 3 parties : la partie d'échauffement, la partie transitoire et la partie d'ébullition. On utilise la première partie pour déterminer la puissance de thermoplongeur et la deuxième pour $\overline{\Delta_{vap}H}$.

Dans la partie d'échauffement, la masse ne change pas et la température augmente progressivement. Dans la partie transitoire la masse diminue et la température augmente moins qu'avant. Et dans la partie d'ébullition, la température est constante et la masse de l'eau diminue rapidement.

Calcul de puissance

On choisit les points stables de la première partie et modélise par une droite de régression et on obtient $dT/dt = 8.9341 \text{ K/min}$

Les points que l'on choisit pour calculer sont les points alignés et pour lesquels la masse d'eau n'est pas évaporée.

La puissance utile P de thermoplongeur est celle qui est absorbé par le système {eau + calorimètre}.

$$P = \frac{dQ}{dt} = \frac{\overline{\Delta C} (m_{\text{eau}} + \mu) dT}{dt}$$

$\overline{\Delta C}$: capacité thermique massique de l'eau

μ : valeur en eau du calorimètre

AN: $\overline{\Delta C} = 4.2 \text{ J/g}$, $m_{\text{eau}} = 413.8 \text{ g}$, $\mu = 15 \text{ g}$, $dT/dt = 8.9341 \text{ K/min}$

$$\Rightarrow P = 280 \text{ W}$$

Auteurs : OLMETA Vincent, SUN Jixiang

La puissance utile est bien inférieure que la valeur donnée 300-350 W car il y a de chaleur dégagée dans l'air.

Calcul de $\overline{\Delta_{vap}H}$

On choisit les points stables de la troisième partie, on modélise par une droite de régression et on obtient $dm/dt = 8.0619 \text{ g/min}$.

On constate qu'il y a quelques points de masse qui ne suivent pas du tout l'allure de la courbe, on ne peut bien sûr pas utiliser ces points pour lesquels des problèmes ont forcément eu lieu, peut-être par exemple une projection d'eau car on en a trop mis (>400g).

Lors de l'ébullition, la température ne change plus. Donc toute la puissance utile du thermoplongeur est utilisée pour évaporer l'eau :

$$\overline{\Delta_{vap}H} = \frac{dQ}{dn} = PM(H_2O) \frac{dt}{dm}$$

$$AN: P = 280 \text{ W}, M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}, \frac{dm}{dt} = 8.0619 \text{ g/min} \Rightarrow \overline{\Delta_{vap}H} = 37.4 \text{ kJ/mol}$$
$$\frac{dn}{dt} = 0.448 \text{ mol/min}$$

V. Conclusion et analyse critique

Avec la méthode 1, on obtient une valeur d'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau plutôt cohérente ($38 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) avec la valeur théorique qui est comprise entre 44.0 kJ.mol^{-1} et 40.6 kJ.mol^{-1} .

En considérant les incertitudes, nous sommes dans l'intervalle attendu (pour des températures comprises entre 55°C et 100°C)

Avec la méthode 2, nous obtenons un résultat légèrement inférieur au premier avec $\overline{\Delta_{vap}H} = 37.4 \text{ kJ/mol}$ ce qui est cohérent avec notre résultat précédent. Nos résultats semblent donc plutôt bons. Cependant, dans la première partie du TP, nous avons observé une courbe décalée pour la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. Nous ne savons pas exactement à quoi est due cette erreur qui semble systématique. Nous avons néanmoins décidé d'utiliser nos mesures directes jusqu'au bout du calcul car nous n'étions pas certains de l'identification de l'erreur systématique et donc de la correction que l'on a proposée.

VI. Annexe : Tableaux de mesures :

Mesure de la partie thermoplongeur

t(min)	T(°C)	$\Delta m(g)$
0	25	0
0,5	27,5	0
1	32,5	0
1,5	37	0
2	42	0
2,5	47	0
3	51,5	0
3,5	56	0
4	60	0
4,5	65	0
5	69	0
5,5	73	0
6	77	0
6,5	81	-0,5
7	90	-1,5
7,5	91	-2,8
8	93	-3,9
8,5	95	-5,8
9	96	-10
9,5	95	-15,2
10	94	-18,3
10,5	95	-25,9
11	94	-26,7
11,5	95	-27,1
12	95	-35,2
12,5	95	-38,5
13	95	-42,5
13,5	95	-46,2
14	95	-50,5
14,5	95	-55,7
15	95	-58,8
15,5	95	-62,8

Mesure de la partie vacuomètre

ΔP (bar)	T
0,00	99
0,10	95
0,26	90
0,38	85
0,49	80
0,58	75
0,66	70
0,72	65
0,76	60
0,82	55