

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Calorimétrie

✔ Objectifs

- Énergie interne d'un système. Premier principe de la thermodynamique. Transfert thermique, travail.
- Capacité thermique d'un système incompressible. Énergie interne d'un système incompressible.
- Effectuer l'étude énergétique d'un système thermodynamique.

👤 Classe

Terminale Spé

🕒 Durée

1,5 h

Le but du TP que vous allez effectuer aujourd'hui est d'apprendre à utiliser un calorimètre, un instrument permettant la mesure de capacité calorifique de certains corps, principalement des phases condensées (leur capacité calorifique est plus grande, donc l'influence de l'appareil de mesure et ses incertitudes seront moins importantes en valeur relative)¹.

✂ Sur la paillasse

- Calorimètre avec agitateur;
 - Une éprouvette graduée de 250 mL;
 - Un bécher de 200 mL;
 - Balance de précision au dixième de gramme près, avec une capacité maximale supérieure à 600 g;
 - Bouilloire;
 - Chiffon;
 - Thermomètre digital;
 - Une pince en métal;
 - Cylindre de métal "inconnu" (grosse visse).
- Au fond de la classe sur deux paillasses:
- Bain marie réglé sur 65 °C;
 - Pince en métal;
 - Gant de protection contre la chaleur.

📄 Document 1: Fonctionnement du calorimètre

Un calorimètre est une enceinte qui permet d'isoler un système thermodynamique (théoriquement...). Dans la pratique, les échanges avec l'extérieur sont très lents et peuvent être négligés dans toutes les manipulations qui suivent.

Les calorimètres les plus courants sont constitués d'une double paroi en verre (Attention : fragile) au milieu de laquelle on a fait le vide pour éviter les transferts thermiques par conduction et convection. La paroi extérieure est, elle, métallique et réfléchissante pour éviter les pertes par rayonnement. La calorimètre est fermé par un couvercle permettant d'introduire un agitateur et un thermomètre.

Même s'il était parfait, le calorimètre possède une capacité thermique C_{calo} qui va intervenir dans les échanges thermiques. Comme elle est inconnue, il convient de commencer par la mesurer.

Données:

- On note couramment les température en celsius °C et celles en kelvin T (par exemple $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$ correspond à $T_0 = 293\text{K}$).
- La capacité calorifique massique de l'eau est $c_{\text{eau}} = 4,180\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

¹Travail basé sur le document de Pierre Adroguer

Métal	Aluminium	Cuivre	Plomb	Fer
Capacité thermique massique ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$)	897	385	129	449
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	27,0	63,6	207	55,9
Densité	2,7	9,0	11	7,9

Table 1: Tableau des principales caractéristiques de métaux.

1 Mesure de la capacité thermique du calorimètre

Document 2: Méthode des mélanges

La méthode des mélanges en calorimétrie est une technique utilisée pour déterminer des échanges de chaleur entre différents corps ou substances lorsqu'ils sont portés à une température commune après avoir été mélangés ou mis en contact thermique, et isolé de l'extérieur (on parle de système adiabatique: qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur).

Le principe repose sur la **conservation de l'énergie**: lors du mélange de deux ou plusieurs substances à différentes températures, la **chaleur perdue par les corps chauds est égale à la chaleur gagnée par les corps froids** jusqu'à ce qu'ils atteignent un équilibre thermique.

Le transfert de chaleur est modélisé par la relation suivante :

$$Q_{\text{perdue}} + Q_{\text{gagnée}} = 0 \quad (1)$$

où Q est la quantité de chaleur échangée.



Protocole expérimental

- Verser $V_1 = 200\text{ mL}$ d'eau froide dans le calorimètre. On mesurera au préalable par pesée la masse m_1 d'eau introduite précisément. Mélanger régulièrement. $m_1 = 200,36\text{ g}$
- Attendre la fin des transferts de chaleur entre le calorimètre et l'eau, c'est à dire quand la température se stabilise et relever sa valeur θ_1 . $\theta_1 = 18,9^\circ\text{C}$
- Faire chauffer de l'eau à l'aide d'une bouilloire jusqu'à une température voisine de 65°C . Prélever un volume $V_2 = 200\text{ mL}$, relever la température θ_2 , et mesurer la masse m_2 par pesée. $m_2 = 202,77\text{ g}$ et $\theta_2 = 63,3^\circ\text{C}$
- Après la mesure de la température, introduire immédiatement l'eau dans le calorimètre.
- Agiter pour mélanger, suivre l'évolution de la température et relever-la quand celle-ci se stabilise. On la notera θ_3 et on est alors à l'équilibre thermique. $\theta_3 = 38,8^\circ\text{C}$

1. Pourquoi un calorimètre n'est-il pas parfait ?

Solution: Le calorimètre lui-même (son contenant, les instruments de mesure, etc.) peut absorber ou perdre de la chaleur pendant l'expérience, influençant les résultats de l'expérience. De plus, bien que construit pour éviter cet effet, un calorimètre aura toujours des pertes avec l'extérieur.

2. Déterminer un système bien choisi tel que l'énergie reçue par le système est nulle.

Solution: Le système qui permet l'énergie reçue par le système soit nulle est le système {calorimètre et ses accessoires + eau froide + eau chaude}. On rappelle que ceci est vrai car le calorimètre empêche les échanges d'énergie thermique avec l'extérieur.

3. En déduire une équation faisant apparaître C_{calo} .

Solution: La somme des transferts thermiques des sous-systèmes est donc nulle: l'ensemble de l'énergie thermique doit rester dans le système. On a donc:

$$Q_{\text{calorimètre}} + Q_{\text{eau froide}} + Q_{\text{chaude}} = 0 \quad (2)$$

Or, on peut exprimer les transferts thermiques en fonction des températures de début et fin d'expérience, ainsi que des masses et des capacités thermiques massiques selon:

- $Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{calo}} \times \Delta\theta = C_{\text{calo}} \times (\theta_3 - \theta_1)$;
- $Q_{\text{eau froide}} = m_1 \times c_{\text{eau}} \times \Delta\theta = m_1 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_3 - \theta_1)$;
- $Q_{\text{chaude}} = m_2 \times c_{\text{eau}} \times \Delta\theta = m_2 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_3 - \theta_2)$

On a donc

$$Q_{\text{calorimètre}} + Q_{\text{eau froide}} + Q_{\text{chaude}} = 0 \iff C_{\text{calo}} (\theta_3 - \theta_1) + m_1 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_3 - \theta_1) + m_2 \times c_{\text{eau}} \times (\theta_3 - \theta_2) = 0$$

$$\iff \boxed{C_{\text{calo}} (\theta_3 - \theta_1) + c_{\text{eau}} (m_1 \times (\theta_3 - \theta_1) + m_2 \times (\theta_3 - \theta_2)) = 0}$$

4. Montrer alors que $C_{\text{calo}} = -\frac{c_{\text{eau}}(m_1(\theta_3 - \theta_1) + m_2(\theta_3 - \theta_2))}{\theta_3 - \theta_1}$.

Solution: On a

$$C_{\text{calo}} (\theta_3 - \theta_1) + c_{\text{eau}} (m_1 \times (\theta_3 - \theta_1) + m_2 \times (\theta_3 - \theta_2)) = 0 \iff \boxed{C_{\text{calo}} = -\frac{c_{\text{eau}} (m_1 (\theta_3 - \theta_1) + m_2 (\theta_3 - \theta_2))}{\theta_3 - \theta_1}}$$

5. Déterminer C_{calo} .

Solution: $C_{\text{calo}} = 206 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ d'après la formule précédente.

6. On appelle valeur en eau ou masse en eau M_c la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre:

$$C_{\text{calo}} = M_c \times c_{\text{eau}} \quad (3)$$

Que vaut M_c la masse en eau du calorimètre ?

Solution:

$$C_{\text{calo}} = M_c \times c_{\text{eau}} \iff M_c = \frac{C_{\text{calo}}}{c_{\text{eau}}} = \frac{206\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}}{4180\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}} = 0,0493\text{kg} = 49,3\text{g} \quad (4)$$

2 Mesure de la capacité thermique massique d'un métal



Protocole expérimental

- Peser le bloc de métal. On notera sa masse m_1 . $m_1 = 311,52\text{g}$.
- Se saisir du bloc de métal avec la pince métallique et l'introduire dans l'eau du bain marie. Attendre l'équilibre thermique.
- Mesurer la température du bain marie: $\theta_1 = 65,0^\circ\text{C}$
- Verser 400 mL d'eau froide (masse à peser, attention de ne pas excéder la masse maximale de la balance !) dans le calorimètre, attendre l'équilibre thermique et relever la température. $m_2 = 400,9\text{g}$ et $\theta_2 = 17,7^\circ\text{C}$
- Retirer le métal de l'eau chaude et l'introduire aussitôt dans le calorimètre.
- Agiter légèrement, suivre l'évolution de la température jusqu'à sa stabilisation et noter sa valeur. $\theta_3 = 21,5^\circ\text{C}$

7. Lorsqu'on plonge le métal dans l'eau bouillante, à quelle température le métal est-il après avoir atteint l'équilibre thermique ? Justifier.

Solution: Le métal atteint la valeur du thermostat, c'est-à-dire de l'eau car le métal va s'échauffer jusqu'à atteindre la valeur de l'eau.

8. En définissant le bon système, obtenir une équation faisant intervenir c_{metal} la capacité thermique massique du métal. Le calculer.

Solution:

$$\begin{aligned} \sum Q &= 0 \iff Q_{\text{eau}} + Q_{\text{calo}} + Q_{\text{metal}} = 0 \\ &\iff C_{\text{calo}}(\theta_3 - \theta_2) + m_2 c_{\text{eau}}(\theta_3 - \theta_2) + m_1 c_{\text{metal}}(\theta_3 - \theta_1) = 0 \\ &\iff c_{\text{metal}} = -\frac{C_{\text{calo}}(\theta_3 - \theta_2) + m_2 c_{\text{eau}}(\theta_3 - \theta_2)}{m_1(\theta_3 - \theta_1)} \\ &\iff c_{\text{metal}} = 528\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

9. En utilisant la statistique et les résultats de tous les groupes, présenter le résultat de la mesure de c_{metal} avec son incertitude.

Solution:

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
c_{metal}	528	461	492	470	454	384	341	497

On calcule $\overline{c_{\text{metal}}} = 453 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\sigma_{N-1} = 61,81 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On a donc $u(c_{\text{metal}}) = \frac{\sigma_{N-1}}{\sqrt{N}} = \frac{61,81}{\sqrt{8}} \approx 22 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Finalement, on obtient $c_{\text{metal}} = 453 \pm 22 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

10. Identifier le métal concerné et commenter. Essayer notamment de trouver les points qui, dans les manipulations, amènent les plus grandes incertitudes et proposer un moyen d'améliorer le protocole.

Solution: Notre mesure de c_{metal} est proche de celle du fer. Le calcul du z-score donne:

$$z = \left| \frac{c_{\text{metal}}^{\text{th}} - c_{\text{metal}}^{\text{exp}}}{u(c_{\text{metal}}^{\text{exp}})} \right| = \left| \frac{449 - 453}{22} \right| = 0,2 \quad (5)$$

$z < 2$ donc la valeur est compatible avec la valeur théorique.

Il faut, pour minimiser les erreurs de mesures, maximiser l'écart de température: pour cela, on pourrait prendre une pièce en métal encore plus grande, ou plus chaude, ou diminuer le volume d'eau de sorte de submerger tout juste le morceau de métal. On peut également revoir l'estimation de C_{calo} qui semble une variable d'intérêt également et dont les résultats varient beaucoup d'un groupe à l'autre.

11. En calculant les capacités calorifiques molaires des 4 métaux, expliquer pourquoi cette grandeur n'est pas adaptée à la détermination du métal (il s'agit de la loi de Dulong et Petit).

Solution: On peut calculer les capacités calorifiques molaires des différents métaux en appliquant la formule $C_M = c \times M$ avec M à convertir en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Métal	Aluminium	Cuivre	Plomb	Fer
Capacité thermique massique ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	897	385	129	449
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	27,0	63,6	207	55,9
Capacité thermique molaire	24,2	24,5	26,7	25,1

Table 2: Tableau des principales caractéristiques de métaux.

Les capacités calorifiques molaires sont très proches les unes des autres, ce qui rend cette grandeur très peu adaptée pour déterminer le métal puisqu'il faudrait avoir une grande précision sur la mesure, avec une incertitude très faible pour éviter toute confusion.