

# Physique

## TP 14 – Calorimétrie et étude de SF<sub>6</sub>

3 et 10 juin 2024

### Objectifs

- Déterminer la valeur en eau du calorimètre.
- Mesurer la capacité thermique d'un solide (aluminium, fer, laiton).
- Mesurer la chaleur latente de fusion de la glace.
- Réaliser le tracé des isothermes d'Andrews dans le diagramme de Clapeyron (ou de Watt).
- Tracer le diagramme d'Amagat pour visualiser l'écart au gaz parfait.

### Compétences à acquérir

- ✚ Mesurer une température.
- ✚ Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.
- ✚ Mettre en œuvre un protocole de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique.
- ✚ Adopter une attitude responsable lors de manipulations de corps chauds.
- ✚ Mettre en œuvre un protocole d'étude des relations entre paramètres d'état d'un fluide à l'équilibre.
- ✚ Adopter une attitude responsable lors de dispositifs engageant des hautes ou des basses pressions.

Ce TP se déroule en deux parties indépendantes de deux heures chacune.

## Première partie

### Calorimétrie

⚠ Les calorimètres ont des parois en verre fragiles, il faut donc *les manipuler avec précaution*.

## 1 Valeur en eau du calorimètre

Lors des échanges énergétiques au sein du calorimètre, le vase calorimétrique ainsi que les accessoires (agitateur et thermomètre) reçoivent une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur (transfert thermique). La valeur en eau  $\mu$  du calorimètre correspond à la masse d'eau qui aurait même capacité thermique que le vase calorimétrique et que ses accessoires. Alors, la capacité thermique totale  $C$  du calorimètre (c) et des accessoires (thermomètre th et agitateur ag) vérifie

$$C = m_c c_c + m_{th} c_{th} + m_{ag} c_{ag} = \mu c_{eau}.$$

📎 Rappel :  $c_{eau} = 4,19 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

### 1.1 Principe

Soit  $m_1$  la masse d'eau contenue initialement dans le calorimètre et  $T_1$  sa température. Une masse  $m_2$  d'eau de température  $T_2$  plus élevée est ajoutée. Grâce à l'agitateur, la température du mélange est uniformisée et vaut  $T_3$  à l'équilibre thermodynamique. Soit enfin  $T_a$  la température ambiante.

Le bilan d'enthalpie de la transformation pour l'ensemble du système, l'évolution se faisant à pression extérieure constante (pression atmosphérique), permet d'obtenir l'équation

$$\Delta H_1 + \Delta H_c + \Delta H_{th} + \Delta H_{ag} + \Delta H_2 = (m_1 + \mu)c_e(T_3 - T_1) + m_2 c_e(T_3 - T_2) = 0. \quad (1)$$

Les mesures de températures constituent les plus grands facteurs d'incertitude.

## 1.2 Expérience

Prendre des masses  $m_1$  et  $m_2$  sensiblement égales.

- ▶ Peser le calorimètre sans eau.
- ▶ Placer dans le vase calorimétrique une masse d'eau  $m_1$  voisine de 200 g à température ambiante.
  - ▷ La masse d'eau sera pesée dans le vase calorimétrique par différence avec le vase vide.
  - ▷ Mesurer la température  $T_1$  avec le thermomètre de précision (à 0,1 °C près).
- ▶ Prélever dans un bécher une masse d'eau  $m_2 \simeq m_1$  à une température entre 40 °C et 45 °C.
  - ▷ Relever la température  $T_2$  avec le thermomètre de précision et verser l'eau immédiatement dans le calorimètre.
  - ▷ Agiter et noter la température finale  $T_3$ .
- ▶ Peser le vase calorimétrique et en déduire la masse  $m_2$  de l'eau ajoutée.
- ▶ Calculer  $\mu$  à l'aide de (1).
  - 🔗 Les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont prises de part et d'autre de la température ambiante pour que les fuites thermiques pendant l'expérience soient minimales.

## 2 Mesure de l'enthalpie massique de fusion de la glace

Le changement d'état considéré ici est la fusion, c'est-à-dire le passage de l'état solide à l'état liquide. L'enthalpie massique de fusion de l'eau (ou chaleur latente), notée  $\Delta_{\text{vap}}h$ , correspond donc au transfert thermique que doit recevoir l'unité de masse d'eau sous forme de glace à 0 °C et sous la pression atmosphérique pour se transformer intégralement en eau liquide à 0 °C sous la même pression.

### 2.1 Principe

Dans le calorimètre contenant une masse  $m_e$  d'eau à la température  $T_1$ , un morceau de glace de masse  $m_g$  à la température  $T_2$  est introduit. Après fusion de la glace, la température se stabilise à  $T_3$ .

L'enthalpie massique de fusion  $\Delta_{\text{vap}}h$  apparaît dans le bilan d'enthalpie de cette transformation,

$$(m_e + \mu)c_e(T_3 - T_1) + m_g [c_e(T_3 - 0) + c_g(0 - T_2) + \Delta_{\text{vap}}h] = 0. \quad (2)$$

### 2.2 Expérience

- ▶ Introduire dans le vase calorimétrique une masse  $m_e$  d'eau à mesurer ( $200 \text{ g} < m_e < 250 \text{ g}$ ).
  - ▷ Relever avec précision la température  $T_1$  quand l'équilibre thermique est réalisé dans le calorimètre.
- ▶ Prendre un ou deux glaçons (une masse voisine de 20 g est souhaitable).
  - ▷ Bien les sécher entre plusieurs épaisseurs de papier filtre avant de les introduire rapidement dans le calorimètre.
    - ⚠ Ne **pas** les jeter dedans, les calorimètres sont fragiles !
- ▶ Agiter régulièrement en relevant régulièrement la température en fonction du temps. Noter la température minimale.
- ▶ S'assurer que toute la glace a fondu et peser le vase calorimétrique. En déduire par différence la masse  $m_g$  de glace introduite au début de l'expérience.
- ▶ Déterminer  $\Delta_{\text{vap}}h$  à l'aide de l'équation (2) sachant  $c_g = 2,10 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
  - ▷ Comparer à la valeur généralement admise de  $333,55 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
  - ▷ Déterminer l'écart normalisé.
    - 🔗 Cette manipulation, bien que ne présentant pas de difficultés de principe, est délicate à réaliser. Selon le temps disponible, la refaire plusieurs fois.

✎ Une des causes d'erreur est la présence d'eau liquide au sein de la glace, d'où la nécessité de bien absorber celle-ci avant d'introduire les glaçons dans le calorimètre.

1. Donner une autre cause d'erreur sur la mesure de  $\Delta_{\text{vap}}h$ .

### 3 Mesure de la capacité thermique massique d'un solide

#### 3.1 Principe

Dans le calorimètre contenant une masse  $m_e$  d'eau à la température  $T_1$  est introduit un solide de masse  $m_s$  sortant de l'eau bouillante dont la température est  $T_2$ , dans laquelle il était plongé depuis au moins 20 minutes afin qu'il ait eu le temps de se retrouver à l'équilibre thermique (et donc à cette température  $T_2$ ). Une fois l'équilibre thermique atteint dans le calorimètre avec l'eau et le solide, la température de l'ensemble est  $T_3$ .

Un bilan d'enthalpie permet d'établir

$$(m_e + \mu)c_e(T_3 - T_1) + m_s c_s(T_3 - T_2) = 0 \quad (3)$$

avec  $c_s$  la chaleur massique du solide.

#### 3.2 Expérience

- ▶ Faire chauffer les trois solides dans l'eau portée à ébullition à l'aide d'une bouilloire.
- ▶ Introduire dans le vase calorimétrique de l'eau à la température  $T_1$ . Mesurer sa masse  $m_e$  à prendre de l'ordre de 300 g.
- ▶ Noter la température  $T_2$  de l'eau bouillante (donc du solide).
- ▶ Introduire rapidement le corps sortant de l'eau bouillante, afin d'éviter les pertes par transfert thermique, dans le calorimètre.
  - ⚠ Ne **pas** le jeter dedans, les calorimètres sont fragiles !
- ▶ Agiter régulièrement et noter la température  $T_3$  atteinte à l'équilibre thermique.
- ▶ Déterminer expérimentalement les capacités thermiques massiques du fer, de l'aluminium et du laiton (alliage de cuivre et de zinc).
  - ▷ Comparer aux valeurs :  $c_{\text{Al}} = 897 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $c_{\text{Fe}} = 449 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ;  $c_{\text{laiton}} = 377 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
  - ▷ Déterminer les écarts normalisés.

## Deuxième partie

### Étude de l'hexafluorure de soufre

#### 4 Dispositif et protocole

##### 4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif d'étude est présenté figure 1. Il est constitué de divers éléments :

- une chambre contenant le fluide et portant des graduations permettant de mesurer le volume ;
- du mercure assurant l'étanchéité de la chambre et permettant d'en faire varier le volume et la pression à l'aide d'un volant ;
- un manomètre à grand cadran permettant de mesurer la pression dans la chambre ;
- une colonne à l'intérieur de laquelle circule de l'eau permettant de contrôler la température de la chambre ;
- un bain thermostaté pour assurer la circulation d'eau à une certaine température, mesurée par un thermomètre en tête de colonne.

Une difficulté expérimentale consiste à bien contrôler la température du fluide. Le bain thermostaté permet une certaine précision sur la température, mais comme la cellule est éloignée du bain et que par ailleurs il faut se limiter à des débits assez faibles, sa température n'est pas celle fixée pour l'eau du bain. Il est indispensable de placer un thermomètre près de la cellule et de régler le bain afin que le thermomètre affiche la température souhaitée.

⚠ En cas de fuite de mercure :

- ne **pas** toucher le mercure ou tout objet ayant été en contact avec ;
- éloignez-vous et ouvrez les fenêtres.

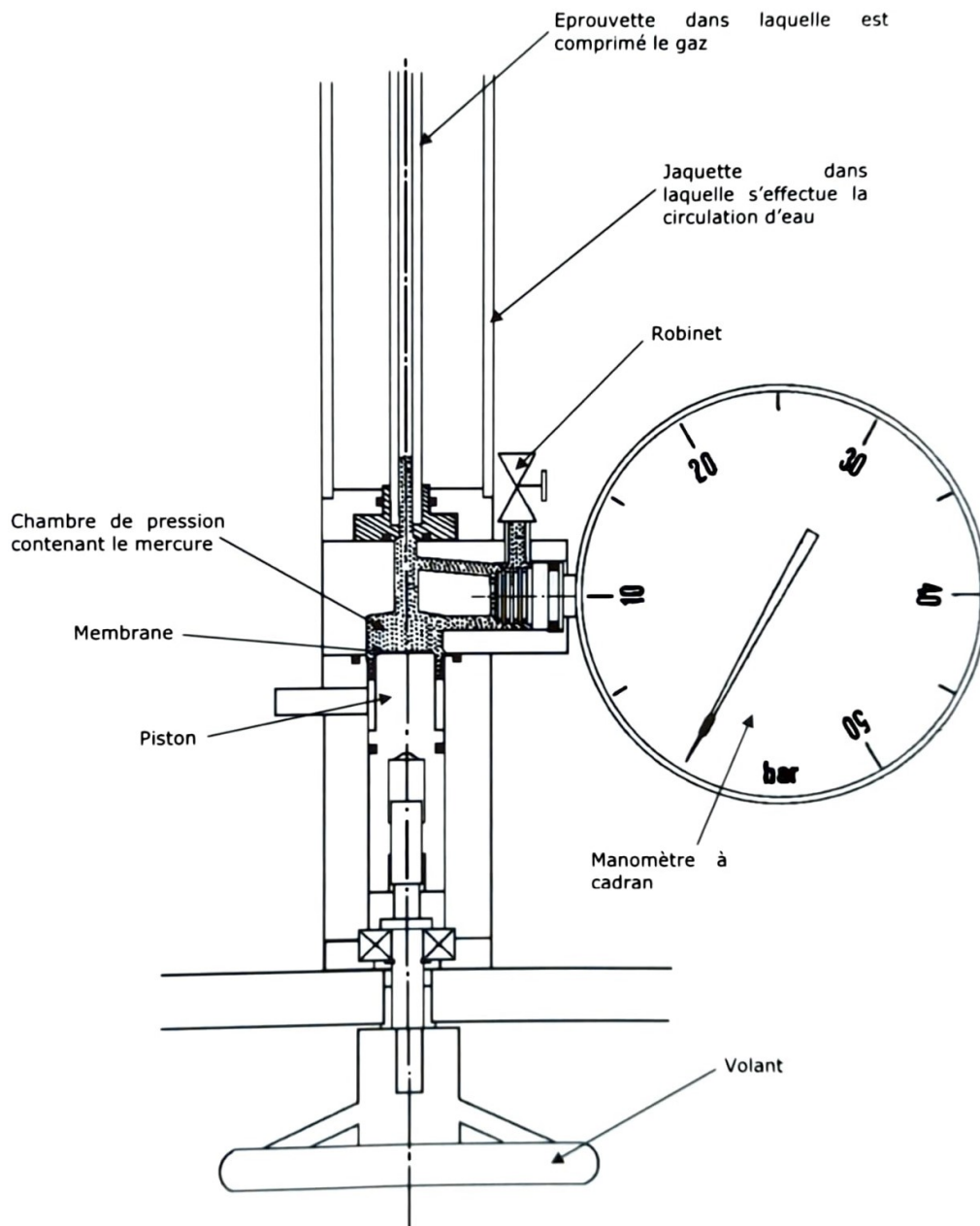


Figure 1 – Schéma de la colonne à SF<sub>6</sub>.

Le corps pur étudié est l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>, car il s'agit d'un gaz inerte chimiquement et dont le point critique se situe à une température  $T_C = 45,57^\circ\text{C}$  comprise dans la gamme accessible avec un bain à eau et une pression  $P_C = 37,55\text{ bar}$  réalisable sans avoir recours à du matériel coûteux et sophistiqué.

⚠ Il faut veiller à **ne pas imposer une pression supérieure à la limite de sécurité** mentionnée sur le manomètre pour éviter de détériorer la chambre.

Pour les mêmes raisons, il faut également prendre garde à **ne pas augmenter la température**

*quand le volume de la chambre est faible.*

*Si la pression devient trop importante, **immédiatement**, augmenter le volume de la chambre et diminuer la température du bain afin d'abaisser la pression.*

## 4.2 Protocole

À partir des données obtenues avec cet unique protocole, il sera possible de tracer les différents graphiques de la partie 5.

▶ Régler le volume de l'enceinte au maximum gradué. Le niveau du mercure est alors sur la dernière graduation.

▶ Établir une consigne de température sur le bain thermostaté, qui avec la circulation d'eau permet de thermaliser l'enceinte contenant le corps pur.

▶ Une fois que l'équilibre thermique est atteint, mesurer la température de l'enceinte et ne plus toucher à la consigne de température. L'expérience est désormais réalisée à température constante.

▶ Modifier le volume de l'enceinte en tournant le volant, ce qui modifie également la pression.

▷ Faire varier le volume par pas de 0,25 mL dans la zone des grands volumes jusqu'à atteindre la zone d'équilibre liquide-gaz ou une pression de 35 bar, prendre alors des pas de 0,1 mL voire 0,05 mL.

⚠ *Le fluide étant peu compressible aux faibles volumes,  $P$  peut vite varier pour une faible modification de  $V$ . Il faut donc manipuler le volant **avec précaution** pour éviter de rompre la colonne.*

▷ Attendre que la forme du ménisque se stabilise et que la pression mesurée par le manomètre soit constante, pour être sûr que l'équilibre mécanique soit réalisé.

🔗 *L'équilibre mécanique peut prendre du temps à s'établir, particulièrement vers le point critique. La précision des mesures dépend alors de la patience de l'expérimentateur et du temps dont il dispose.*

▷ Relever le volume dans l'enceinte en repérant la position du ménisque du mercure.

▷ Lorsque cela est possible, noter les volumes occupés respectivement par les phases liquide et gaz.

▷ Relever également la pression dans l'enceinte par lecture du manomètre.

▷ Consigner ces mesures dans le script Python fourni en remplaçant les mesures-exemples données.

🔗 *Il existe une hystérèse mécanique lorsque le volume de l'enceinte est modifié, repérable à l'aide du niveau de mercure. Cet hystérésis a plusieurs origines, notamment la dissipation visqueuse du mercure sur les parois de la colonne, les effets de tension superficielle et les frottements mécaniques dans le système de modification du volume. Pour s'affranchir plus possible de cet effet, ne pas hésiter à tourner le volant dans les deux sens pour monter et descendre le niveau de mercure, puis attendre l'équilibre mécanique.*

▶ Continuer à diminuer progressivement le volume comme expliqué précédemment, jusqu'à (presque) atteindre la limite en pression.

🔗 *Au cours de la série de mesures et en dessous du point critique, la pression mesurée passe par un palier (dû au changement d'état). Il peut être intéressant de relever le volume de gaz au moment de l'apparition de la première goutte de liquide et le volume de liquide au moment de la disparition du gaz, en mesurant les volumes de l'enceinte correspondants. Ces valeurs permettront de repérer la courbe de saturation (courbes d'ébullition et de rosée).*

▶ Changer la température de consigne. Pour rappel, il est interdit de l'augmenter aux petits volumes, mais il est possible de la diminuer.

▷ Attendre le nouvel équilibre thermique et reproduire les mesures précédentes.

▶ Réaliser, de cette manière, plusieurs séries de mesures de manière à disposer d'au moins 2 isothermes à  $T < T_C$ , l'isotherme à  $T \simeq T_C = 45,57^\circ\text{C}$ , 1 isotherme à  $T_C < T \leq 50^\circ\text{C}$ .

▶ Une fois l'utilisation de la colonne terminée :

— ramener le volume de la chambre à son maximum gradué (niveau du mercure sur la dernière graduation) ;

— arrêter le fonctionnement du bain thermostaté.

## 5 Exploitation

### 5.1 Isothermes d'Andrews – diagramme de Watt et de Clapeyron

- ▶ Une fois vos mesures effectuées (ou même, au cours de vos mesures), exécuter le script python fourni.
- ▶ Justifier la méthode employée afin d'obtenir le diagramme de Clapeyron.
- ▶ Repérer le point critique ainsi que la position approximative des courbes de rosée et d'ébullition.
- ▶ Le système étant fermé, la masse est constante. Vérifier que l'allure du diagramme de Watt est la même que celle du diagramme de Clapeyron. Que dire des incertitudes ? D'où vient la différence ?

### 5.2 Écart au gaz parfait – diagramme d'Amagat

Le diagramme d'Amagat fait partie des outils permettant de mettre en évidence l'écart au gaz parfait. Il s'agit de tracer le produit  $PV$  en fonction de  $P$ .

2. Dans le cas du gaz parfait, quelle est l'allure d'une isotherme dans le diagramme d'Amagat ?

- ▶ Dans la zone explorée lors du TP,  $\text{SF}_6$  est-il plus ou moins compressible que le gaz parfait ?

### 5.3 Courbe de pression de vapeur saturante

À chaque température correspond dans le diagramme de Clapeyron un palier de pression lors de l'équilibre liquide-gaz, à la pression de vapeur saturante. L'ensemble de ces paliers constitue, dans un diagramme  $(P, T)$ , la courbe de pression de vapeur saturante, limitée vers le haut par le point critique.

- ▶ Tracer (en partie) la courbe de pression de vapeur saturante de  $\text{SF}_6$ .

## 6 Continuité de l'état fluide (10 min)

La distinction entre liquide et gaz n'est pas toujours bien définie, comme le montre l'expérience de « contournement du point critique » mettant en évidence la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

La figure 2 décrit cette expérience réalisée avec l'hexafluorure de soufre. Le cycle effectué comporte les phases successives suivantes :

**Trajet abc** Détente le long de l'isotherme  $42^\circ\text{C}$  à partir d'un point a à l'intérieur de la courbe de saturation vers un point c extérieur.

**Point b** Le ménisque disparaît vers le bas de l'éprouvette, indiquant la disparition de la phase dense.

**Trajet cd** Élévation de température à volume constant (2,3 mL) au-delà de la température critique ( $48^\circ\text{C} > 45,57^\circ\text{C} = T_C$ ).

**Trajet de** Compression isotherme à  $48^\circ\text{C}$ .

**Trajet ef** Diminution de température à volume constant (0,7 mL), retour à  $42^\circ\text{C} < T_C$ .

**Trajet fga** Retour au point initial le long de l'isotherme  $42^\circ\text{C}$ . A point g, le ménisque réapparaît vers le haut indiquant la présence de la phase liquide dans le tube.

Pendant le parcours bcd, le fluide est successivement à l'état de vapeur, à l'état hypercritique et à l'état liquide sans qu'à aucun moment observer une transition entre ces états ne soit observée.

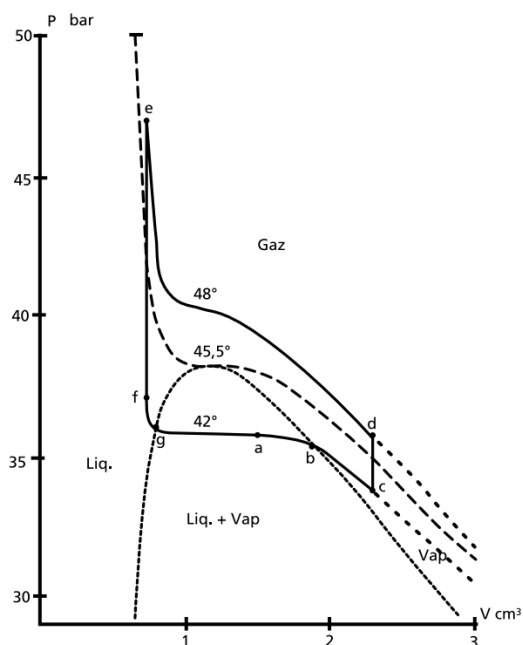


Figure 2 – Trajet suivi montrant la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.