MESURE DE L'ENTHALPIE MASSIQUE DE FUSION DE LA GLACE

I But de la manipulation

Un changement d'état de la matière (solide, liquide ou gaz) nécessite un transfert d'énergie. En effet, dans un solide, les entités constituant le système (atomes, molécules, …) forment un arrangement régulier et sont donc fortement liées. Pour obtenir le liquide où les entités sont relativement libres de se mouvoir les unes par rapport aux autres, il faut donc casser des liaisons et cela nécessite de fournir de l'énergie au système. De même, il faut encore fournir de l'énergie pour obtenir le gaz où les entités sont quasiment sans interactions les unes avec les autres.

On se propose ici de mesurer l'enthalpie massique (ou ***chaleur latente***) de fusion de la glace à la température de 0°C = 273 K. C'est la variation d'enthalpie de la transformation permettant à une unité de masse d'eau (1 kg avec les unités du système international) de passer de l'état solide à 0°C à l'état liquide à la même température sous pression constante (pression atmosphérique). Comme indiqué plus haut, ce transfert thermique ne provoque pas de hausse de température mais sert uniquement à rompre les liaisons qui existent au sein du solide (en l'occurrence des liaisons hydrogène), permettant ainsi le changement d'état. Elle sera notée L_f, Elle est positive et exprimée en $J.kg^{-1}$.
La fusion d'une masse m de glace à 0°C donnant une même masse m d'eau liquide à 0°C nécessite donc une variation d'enthalpie $\Delta H = m\Delta h_{fus} = m.L_f$.

II Principe de la mesure

On dispose d'un calorimètre constitué d'une enceinte calorifugée et de ses accessoires (récipient, agitateur et thermomètre).
Une démarche préalable est nécessaire pour déterminer la capacité thermique C_o du calorimètre et de ses accessoires.

On place ensuite une masse M d'eau liquide dans le récipient placé à l'intérieur du calorimètre, l'ensemble étant initialement en équilibre thermique à la température ambiante T_i.
Une masse m de glace prise à 0°C est introduite dans le récipient à l'instant initial. La température de l'ensemble {calorimètre + eau} s'abaisse et atteint la valeur T_f au nouvel équilibre thermique. Pendant ce temps, la glace fond à 0°C, puis l'eau résultant de la fusion s'échauffe de 0°C = 273 K = T_o à T_f. Il importe que la glace ait totalement fondu en fin d'expérience.

En supposant le calorimètre parfaitement athermane (absence de fuites thermiques vers l'extérieur), le transfert thermique total à pression constante s'identifiant à la variation d'enthalpie est nul : la transformation est supposée adiabatique. En déduire la relation :

$$\mathbf{L_f} = \frac{C_o + M.c}{\mathbf{m}}\left(\mathrm{T_i} - \mathrm{T_f}\right) - \mathbf{c}\left(\mathrm{T_f} - \mathrm{T}_o\right)$$

Les températures T_i, T_f et T_o seront exprimées en Celsius ou en Kelvin (puisqu'elles n'interviennent ici que par des variations) et c désigne la capacité thermique massique de l'eau liquide. On donne c = 4180 $J.K^{-1}kg^{-1}$.

III Détermination de la capacité thermique du calorimètre.

1. Expérience :

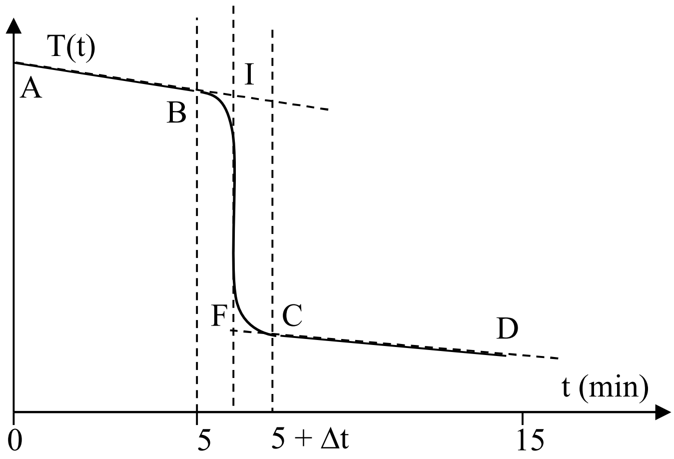
- Introduire un volume d'environ 100 mL d'eau chaude chauffée préalablement à environ 70 à 80°C dans le récipient du calorimètre, pris à la température ambiante. La quantité exacte d'eau introduite sera obtenue en mesurant la différence de masse du calorimètre avant et après introduction. Relever ensuite la température du calorimètre durant environ 5 minutes.

- Préparer un volume d'environ 100 mL d'eau froide.

- Relever précisément sa température, juste avant de verser cette quantité d'eau dans le calorimètre. Noter alors la valeur de température du calorimètre toutes les 30 secondes, pendant une durée d'au moins 10 minutes. L'agitateur permet d'uniformiser la température dans l'eau.

- Par une dernière pesée en fin d'expérience, déterminer la quantité exacte d'eau froide ajoutée.

L'évolution de température présentera l'allure suivante :



2. Exploitation des mesures.

Il s'agit de déterminer quelle a été la diminution de température, ou plutôt ce qu'elle aurait été si le calorimètre n'avait pas de fuites thermiques. Pour cela, nous faisons un raisonnement simpliste appelé "correction simple", (Correction de Régnault) et qui est le suivant :

Le phénomène étudié ici est le transfert thermique entre l'eau chaude et l'eau froide. Il dure de la date t = 5 min à la date t = (5 min + Δt). Pendant cet intervalle de temps, les fuites thermiques ont le temps d'intervenir et représentent une importante cause d'erreur.
Imaginons alors que le transfert thermique se produise instantanément à la date moyenne t = (5 min + $\Delta t/2$). D'une part, la courbe de température serait alors ABIFCD (BI prolongement rectiligne de AB et FC prolongement rectiligne de CD). D'autre part, les fuites thermiques n'auraient pas le temps d'intervenir. IF représente donc le refroidissement qui aurait lieu en l'absence des fuites thermiques, corrigé de cette cause d'erreur.

On prendra donc pour T_i et T_f les ordonnées des points I et F (et non celles des points B et C). On obtient ainsi des valeurs T_i et T_f corrigées des fuites thermiques.

Déduire la capacité thermique C_0 des mesures réalisées. ***On précise que C_0 est de l'ordre de 50 J.K^{-1}.***

On nomme **valeur en eau** la quantité de masse μ telle que $C_0 = \mu.c$ où c = 4180 J.K^{-1}kg^{-1}. Comme son nom l'indique, la valeur en eau est la quantité d'eau de capacité thermique équivalente à celle du calorimètre.
Evaluer numériquement μ.

L'ensemble des groupes travaillant avec des matériels identiques, une mise en commun des résultats permettra d'atteindre une meilleure précision sur C_0. (Incertitudes de type A).

Les résultats obtenus par l'ensemble des groupes vont être mutualisés : le professeur va recueillir les différentes mesures obtenues, afin de les traiter avec un logiciel permettant l'évaluation d'une incertitude de type A.
Le principe de cette opération consiste à supposer une distribution des résultats selon une loi de probabilité, en général une loi normale, et à évaluer une incertitude-type $u(C_o)$ sur la moyenne $\overline{C_o}$ des valeurs mesurées.

Le calcul de l'écart-type σ se fait par l'application de la formule :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}\left(C_{ok} - \overline{C_o}\right)^2}{n-1}}$$

où C_{ok} est l'une des valeurs mesurées, et $\overline{C_o}$ leur valeur moyenne. n est l'effectif de ces valeurs.
Cet écart-type permet d'évaluer l'**incertitude-type** $u(C_o)$:

$$u(C_o) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

On peut alors comparer la valeur C_o ainsi obtenue à une valeur de référence, et statuer sur le résultat en examinant la valeur de l'écart normalisé.
On remarquera que $u(C_o)$ est d'autant plus faible que l'effectif n est grand. En l'absence d'erreur systématique qui viendrait décentrer nos résultats, la valeur $\overline{C_o}$ tendra à s'égaler à la valeur réelle de la capacité thermique du calorimètre.

Valeur de référence :

La valeur de capacité thermique C_o du calorimètre employée est indiquée sur le récipient. L'incertitude-type sur cette valeur, communiquée par le fabricant, peut être considérée comme négligeable devant celle mise en jeu par nos mesures.

Ecart normalisé sur notre mesure :
L'incertitude-type $u(C_o)$ sur la mesure de la capacité thermique C_o du calorimètre effectuée par la classe a été évaluée selon une incertitude de type A.
L'écart-normalisé est défini par :

$$E_N = \frac{\sqrt{(C_o - C_{oréf})^2}}{\sqrt{u(C_o)^2 + u(C_{oréf})^2}} \approx \frac{\sqrt{(C_o - C_{oréf})^2}}{u(C_o)}$$

Avec le test : $|E_N| < 2$: Aptitude satisfaisante ; $|E_N| > 2$: Aptitude non satisfaisante
Conclure sur la validité ou non de la mesure.

IV Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau.

1. Expérience

- Préparer un bain eau-glace et s'assurer à l'aide d'un thermomètre que sa température est voisine de 0°C. Il est impératif que la glace soit en équilibre avec l'eau liquide. En effet, la température de la glace à la sortie d'un congélateur est nettement inférieure à cette valeur.

- Introduire un volume d'environ 150 mL d'eau chaude dans le récipient qui sera ensuite introduit dans le calorimètre. Déterminer au préalable par différence de pesée la quantité exacte d'eau introduite (masse M). Placer dans l'enceinte du calorimètre le récipient et son contenu. Plonger l'agitateur, fermer le couvercle du calorimètre.

- Relever manuellement l'évolution de la température toutes les 30 secondes.

- A l'exception d'une agitation régulière permettant l'homogénéisation, poursuivre le relevé des températures pendant 10 min sans intervenir, phase nécessaire ultérieurement pour évaluer les fuites thermiques.

- Un peu avant la date t = 10 min, sécher soigneusement quelques glaçons.

C'est à vous de réfléchir pour prévoir une quantité de glace adaptée à la démarche.
Déterminer cette masse de glace à partir d'un calcul théorique.

A titre indicatif, l'enthalpie massique de fusion de la glace est de l'ordre de 300 kJ.kg^{-1}. On considèrera une eau chaude à la température initiale de 80°C et on visera une température finale de 25°C.

- A la date t = 10 min, introduire les glaçons dans le récipient contenant l'eau (utiliser la trappe ménagée dans le couvercle du calorimètre), tout en poursuivant l'agitation.

- Poursuivre l'acquisition des mesures de température jusqu'à son terme.

- Ressortir le récipient de son enceinte et le peser à nouveau. En déduire la masse m des glaçons.

2. Exploitation des mesures.

En utilisant une correction analogue au cas précédent, exploiter la courbe relevée pour déterminer la variation de température enregistrée durant la fusion de la glace. Quel est l'intérêt d'avoir employé de l'eau chaude ?

A l'aide du bilan établi en II, calculer L_f en kJ.kg^{-1}.

3. Evaluation de l'incertitude sur la mesure de l'enthalpie de fusion.

On supposera négligeable l'incertitude sur la capacité thermique massique de l'eau c = 4180 J.K^{-1}kg^{-1} devant les autres.

L'incertitude-type sur les mesures des masses est de u(m) = u(M) = 0,03 g d'après les données communiquées par le fabricant de la balance électronique.
En toute rigueur, la masse m étant atteinte par différence entre deux mesures de masse, l'incertitude sur M doit être calculée par propagation d'incertitude sur une différence, soit u(M) = $\sqrt{2}$ ×0,03 g ≃ 0,06 g

On prendra pour incertitudes-types $u(T_i)$ et $u(T_f)$ les incertitudes résultant de la construction graphique, à estimer (en les majorant au besoin).

L'incertitude-type sur la valeur de la capacité thermique C_0 du calorimètre sera considérée de $u(C_0)$ = 5 J.K^{-1} (valeur majorant largement la valeur effective de $u(C_0)$).

A l'aide du programme mis à disposition, calculer numériquement l'incertitude-type $u(L_f)$ sur la valeur de l'enthalpie massique de fusion de l'eau L_f, par la méthode de Monte Carlo.
Comparer à la valeur tabulée L_f = 335 kJ.kg^{-1} en examinant la valeur de l'écart normalisé. L'incertitude-type sur la valeur de référence pour L_f est considérée comme négligeable devant celle concernant nos mesures.

$$E_N = \frac{\sqrt{(\mathrm{L}_f - \mathrm{L}_{fréf})^2}}{\sqrt{\mathrm{u}(\mathrm{L}_f)^2 + \mathrm{u}(\mathrm{L}_{fréf})^2}} \approx \frac{\sqrt{(\mathrm{L}_f - \mathrm{L}_{fréf})^2}}{\mathrm{u}(\mathrm{L}_f)}$$

Conclure sur la qualité des mesures. Quel est le paramètre entrant pour une part prépondérante dans l'incertitude sur l'enthalpie massique de fusion $\Delta h_{fus} = L_f$?

Annexe :
Voir programme Python