

TP n°2 Thermodynamics

Specific heat

1-Introduction :

Thermodynamics is the science of energy exchange. It is used as much in physics as in chemistry and biology, with the help of mathematical tools. Its fundamental principles enable us to understand and predict energy variations between different interacting systems. Thermodynamics has many applications. These include thermal machines (car engines, refrigerators, heat pumps).

2- Aim of the work : Determination of the Heat Capacity of the calorimeter.

3- Theoretical part :

3-1 . Thermodynamic system : The set of objects or substances that belong to a domain of space. What is not the system is the external environment. The totality of the system and the external environment constitutes the universe.

3-2. System description:

a) State parameters: The state of a system is described by knowledge of a small number of macroscopic quantities called state parameters (T, V, P, n.....).

b) Intensive and extensive parameters : - An extensive parameter is proportional to the quantity of matter (Example: Volume, Mass, Nbr mole, Electric charge). - An intensive parameter is defined at each point of a system and is independent of the quantity of matter (Example: Temperature, Pressure).

c) Phase of a system: A system whose appearance is the same at every point. There are three phases: liquid (L), gas (G) and solid (S).

d) Possible transformations between the system and the external environment: * Different types of transfer:

- Energy transfer in the form of heat (Q) or in the form of mechanical work noted (W) (expressed in joules (J)).

- Matter transfer.

* Different types of system: Depending on the nature of the boundary between the system and the external environment, we distinguish between different systems:

Systeme	Nature de transformation		Exemple
	L'énergie	Matière	
système fermé	Oui	Non	lampe
système isolé	Non	Non	thermos
système ouvert	Oui	Oui	cellule vivante

3-3 . Adiabatic transformation: The word adiabatic comes from the Greek (adiabatos: which cannot be passed through). A transformation is said to be adiabatic if it takes place without any heat transfer between the system and the external medium ($\delta Q = 0$), given that according to the first principle of thermodynamics:

$$dU = \delta Q + \delta W \dots \dots \dots (1)$$

dU : represents the variation in internal energy .

δQ : the elementary heat transfer over the transformation .

δW : the elementary work of the forces acting on the system during the transformation.

3-4 . Heat capacity of a calorimeter: The study instrument used is a calorimeter. Since calorimetric measurements are based on thermal exchanges between subsystems within the calorimeter, we will also take into account thermal exchanges between what is contained in the calorimeter and the calorimeter (this is the role of m); but we will neglect parasitic exchanges between the calorimeter and the external environment. We therefore consider the {calorimeter+its contents} assembly as isolated. We reduce the calorimeter and its accessories to a (thermal) equivalent of a certain mass m of water. The calorimeter's

heat capacity is therefore written as : $C = m.c_e$ where m is the water content of the calorimeter. C is expressed in $J.K^{-1}$; m in kg . c_e : is the mass heat capacity of liquid water: $c_e = 4180 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

3-5. Heat quantity: Heat is a transfer of energy due to a difference in temperature between two bodies. The heat Q required to vary the temperature of a mass m by ΔT . The specific or mass heat of a body " c " ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$) or (cal. $Kg^{-1}.K^{-1}$) is the amount of heat that must be supplied to (or taken from) the unit mass of that body for its temperature to rise by $1^\circ C$.

$$Q = m.c.\Delta T = C.\Delta T \dots \dots \dots (2), (\Delta T = T_f - T_i)$$

C : heat capacity of the body (J/K) or (cal/K).

m : mass of body.

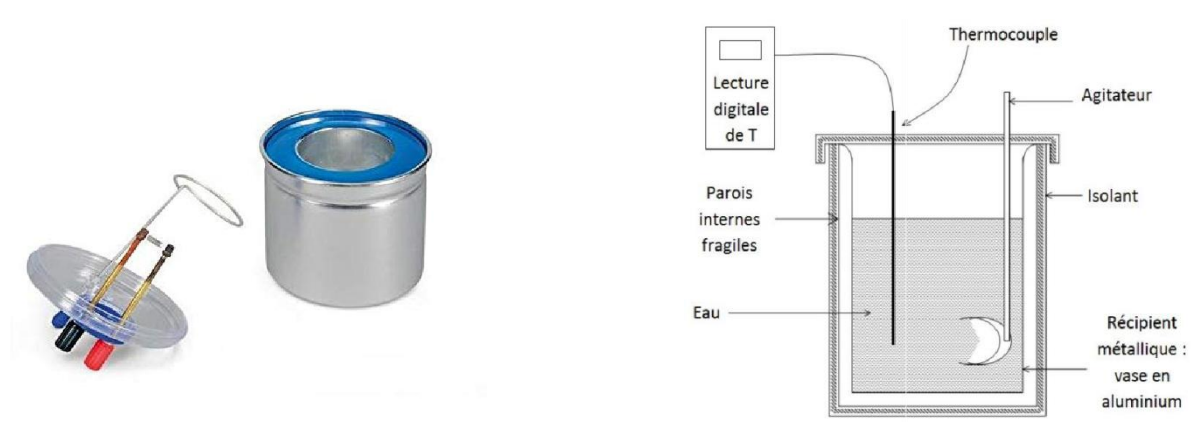
c : specific heat. Calorimetry :

Calorimetry is an operation used to measure the quantities of heat exchanged during transformations undergone by the system, as well as the determination of heat capacities.

3-6. The adiabatic calorimeter: The calorimeter is an isolated thermodynamic system that exchanges no energy with the outside environment (neither work nor heat). Its wall is dimensionally stable and adiabatic. So $W = 0$ and $Q = 0$.

However, heat is transferred between the various parts of the calorimeter: components under study, accessories, wall... As there is no heat exchange with the outside, this implies that the sum of heat exchanged Q_i within the calorimeter is zero: $\sum Q_i = 0$.

Calorimetric measurements can be used to determine substances' heat capacities, heats of change of state and heats of reaction. The principles governing calorimetry are in fact based on the first principle of thermodynamics (Principle of conservation of energy $\Delta U = \text{Constant}$ for any isolated system). Heat exchanges can take place within the calorimeter.



The warmer body gives up heat (Q_1 counted as negative) and the colder body receives it (Q_2 counted as positive), totally in accordance with the principle of equal heat exchange. The temperature of the hotter body falls to T_e and the temperature of the colder body rises to this temperature, which represents thermal equilibrium. This can be expressed as

$$Q_1 + Q_2 = 0 \dots \dots \dots (1).$$

by the fundamental relation : Example of understanding: determining the equilibrium temperature of a mixture of components introduced at different temperatures Let's consider a calorimetric system made

up of i bodies defined by their mass m_i , their heat capacity C_i and their initial temperature before mixing T_i . The heat required by each body to reach equilibrium temperature T_e , if there is no change of state or chemical reaction, is given by the relation: $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$. Let's apply the calorimetry relation $\sum Q_i = 0$.

3-7 Heat in water: Since calorimetric measurements are based on heat exchanges between subsystems in the calorimeter, we must also take into account heat exchanges between what the calorimeter contains and the calorimeter. This is the role of " μ ", known as the water value of the calorimeter. In terms of heat exchange, the calorimeter and its accessories are considered to be equivalent to a mass of water " μ ".

The calorimeter's heat capacity can therefore be written as: $C_{cal} = \mu \times c_e$

$$Q_{cal} = C_{cal} \cdot \Delta T = \mu \cdot c_e \cdot \Delta T.$$

C_{cal} : heat capacity of the calorimeter in Joule per Kelvin (J.K-1).

c_e : heat capacity of liquid water, i.e. 4180 J. K-1.Kg-1.

μ : the water equivalent mass of the calorimeter in kilograms (kg).

Then, the amount of heat (calorimeter system + m'water):

$$Q_{\text{calorimètre}} + Q_{\text{eau(1)}} + Q_{\text{eau(2)}} = 0$$

Soit

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{calorimètre}} \cdot C_{\text{calorimètre}} (T_F - T_1) = \mu \cdot C_{\text{eau}} \cdot (T_F - T_1) \quad Q_{\text{eau(1)}} = m_1 \cdot C_{\text{eau}} \cdot (T_F - T_1)$$

$$Q_{\text{eau(2)}} = m_1 \cdot C_{\text{eau}} \cdot (T_F - T_2)$$

$$Q_{\text{eau chaude}} (<0) = Q_{\text{eau froide}} (>0) + |Q_{\text{calorimètre}} (>0)|$$

$$C(\text{eau}) \cdot m_{\text{ch}} \cdot (T_e - T_{\text{ch}}) + C(\text{eau}) \cdot m_{\text{fr}} \cdot (T_e - T_{\text{fr}}) + C_{\text{cal}} \cdot (T_e - T_{\text{fr}}) = 0.$$

$$\Rightarrow - C(\text{eau}) \cdot m_{\text{ch}} \cdot (T_e - T_{\text{ch}}) = C(\text{eau}) \cdot m_{\text{fr}} \cdot (T_e - T_{\text{fr}}) + C_{\text{cal}} \cdot (T_e - T_{\text{fr}})$$

$$C_{\text{cal}} = [C_e \cdot m_{\text{ch}} \cdot (T_{\text{ch}} - T_e) + C_e \cdot m_{\text{fr}} \cdot (T_{\text{fr}} - T_e)] / (T_e - T_{\text{fr}}) \dots \dots \dots (2)$$

$$Q = Q_{\text{eau}} + Q_{\text{cal}} = m' \cdot c \cdot \Delta T + \mu \cdot c_e \cdot \Delta T = (m' + \mu) \cdot c_e \cdot \Delta T.$$

First procedure →

- Introduce a mass of water $m_1 = 80$ g (approx.) into the calorimeter at room temperature T_1 . The calorimeter itself is at temperature T_1 . Measure this temperature for two minutes, taking readings every 30 seconds (4 successive readings).
- Add a second mass of water $m_2 = 60$ g, previously brought to temperature $T_2 = 65^\circ\text{C}$.
- Stir the mixture and take the temperature at regular intervals (every 30 seconds) until the system is at thermal equilibrium (3 to 4 constant temperature values). Record values in a table. Plot the temperature vs. time curve.

TP n°2 Thermodynamique Chaleur Spécifique

1- Introduction :

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie. On l'utilise autant en physique qu'en chimie ou en biologie, en s'appuyant notamment sur des outils mathématiques. Elle nous permet de comprendre et de prévoir les variations d'énergie entre différents systèmes en interaction grâce à des principes fondamentaux. Les applications de la thermodynamique sont nombreuses. On peut citer entre autres les machines thermiques (moteurs de voitures, réfrigérateurs, pompes à chaleur).

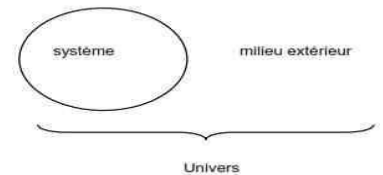
2- But du travail :

Détermination de la Capacité calorifique du calorimètre.

3- Partie théorique :

3-1 . Système thermodynamique :

L'ensemble d'objets ou substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le milieu extérieur. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.



3-2. Description du système:

a) **Paramètres d'état :** L'état d'un système est décrit par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées paramètres d'état (T, V, P, n.....).

b) Paramètres intensifs et extensifs :

- Un paramètre extensif est proportionnelle à la quantité de la matière (Exemple : Volume, Masse, Nbr mole, Charge électrique).

- Un paramètre intensif est défini en chaque point d'un système et est indépendant de la quantité de matière (Exemple : Température, Pression).

c) **Phase d'un système :** Système dont l'aspect est le même en tout point on distingue les phases : liquide (L), gaz (G) et solide (S).

d) Transformation possibles entre le système et le milieu extérieur:

* Différents type de transferts :

- Transfert d'énergie sous forme de chaleur (Q) ou sous forme de travail mécanique noté (W), s'expriment en joule (J).

- Transfert de matière.

* Différents types du système: Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

Systeme	Nature de transformation		Exemple
	L'énergie	Matière	
système fermé	Oui	Non	lampe
système isolé	Non	Non	thermos
système ouvert	Oui	Oui	cellule vivante

3-3 . Transformation adiabatique:

Le mot adiabatique vient du grec (adiabatos : qui ne peut être traversé). Une transformation est dite adiabatique si elle est effectuée sans qu'aucun transfert thermique n'intervienne entre le système et le milieu extérieur ($\delta Q=0$) sachant que selon le premier principe de thermodynamique:

$$dU = \delta Q + \delta W \dots \dots \dots (1)$$

dU : représente la variation d'énergie interne .

δQ : le transfert thermique élémentaire sur la transformation .

δW : le travail élémentaire des forces agissant sur le système durant la transformation.

3-4 . Capacité calorifique d'un calorimeter:

L'instrument d'étude utilisé est un calorimètre. Les mesures calorimétriques étant basées sur des échanges thermiques entre sous-systèmes dans le calorimètre; on va prendre aussi en compte les échanges thermiques entre ce que contient le calorimètre et le calorimètre (c'est le rôle de m); mais on négligera les échanges parasites entre le calorimètre et le milieu extérieur.

Donc, on considère l'ensemble {calorimètre+son contenu} comme **isolé**.

On ramène le calorimètre et ses accessoires à un équivalent (thermique) d'une certaine masse m d'eau. Donc **la capacité calorifique du calorimètre** s'écrit :

$C = m.c_e$ avec **m** la valeur en eau du calorimètre. **C** s'exprime en **J.K⁻¹**; **m** en **kg**.

c_e : est la capacité calorifique massique de l'eau liquide : $c_e = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3-5 . Quantité de Chaleur:

La chaleur est un transfert d'énergie qui à une différence de température entre deux corps. La chaleur **Q** nécessaire pour faire varier de ΔT la température d'une masse m.

La chaleur spécifique ou massique d'un corps « **c** » (**J.Kg⁻¹.K⁻¹**) ou (**cal. Kg⁻¹.K⁻¹**) est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse de ce corps pour que sa température s'élève de 1°C.

$$Q = m.c.\Delta T = C.\Delta T \dots \dots \dots (2) \quad , (\Delta T = T_f - T_i)$$

C : capacité calorifique du corps (J/K) ou (cal/K).

m : masse du corps.

c : chaleur spécifique.

Calorimétrie :

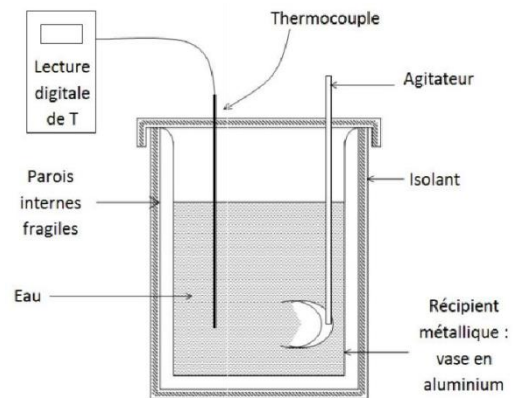
La calorimétrie est une opération permettant de mesurer les quantités de chaleurs échangées au cours de transformations subis par le système, ainsi que la détermination des capacités calorifiques.

3-6 . Le calorimètre adiabatique:

Le calorimètre est comme une bouteille "Thermos", Le calorimètre est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Sa paroi est indéformable et adiabatique. Donc $W = 0$ et $Q = 0$.

Cependant il y a des transferts de chaleur entre les différentes parties du calorimètre: constituants étudiés, accessoires, paroi... Comme il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur, cela implique que la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle: $\sum Q_i = 0$.

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les capacités thermiques des substances, les chaleurs de changement d'état et les chaleurs de réactions. Les principes qui régissent la calorimétrie reposent en fait sur le premier principe de la thermodynamique (Principe de la conservation de l'énergie $\Delta U = \text{Constante}$ pour tout système isolé). Au sein du calorimètre il peut s'y dérouler des échanges thermiques.



le calorimètre adiabatique de Berthelot

Le corps le plus chaud cède de la chaleur (Q_1 comptée négative) et le corps le plus froid la reçoit (Q_2 comptée positive) totalement en vertu du principe de l'égalité des échanges de la chaleur. La température du corps chaud s'abaisse jusqu'à T_e et la température du corps froid augmente jusqu'à cette température qui représente l'équilibre thermique. Ceci peut se traduire

$$Q_1 + Q_2 = 0 \dots \dots \dots (1).$$

par la relation fondamentale :

Exemple de compréhension: détermination de la température d'équilibre d'un mélange de constituants introduits à différentes températures

Considérons un système calorimétrique constitué de i corps définis par leur masse m_i , leur capacité calorifique C_i et leur température initiale avant mélange T_i . La chaleur mise en jeu par chaque corps pour atteindre l'équilibre de température T_e , s'il n'y a pas de changement d'état ni de réaction chimique, est donnée par la relation: $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$. Appliquons la relation de calorimétrie $\sum Q_i = 0$.

3-7 Chaleur en l'eau:

Les mesures calorimétriques étant basées sur des échanges thermiques entre sous-systèmes dans le calorimètre, il faut prendre aussi en compte les échanges thermiques entre ce que contient le calorimètre et le calorimètre. C'est le rôle de « μ » que l'on appelle la valeur en eau du calorimètre. On considère qu'en ce qui concerne les échanges thermiques, le calorimètre et ses accessoires sont équivalents à une masse d'eau « μ ».

Ainsi on peut écrire la capacité calorifique du calorimètre comme : $C_{cal} = \mu \times c_e$

$$Q_{cal} = C_{cal} \cdot \Delta T = \mu \cdot c_e \cdot \Delta T.$$

C_{cal} : la capacité calorifique du calorimètre en Joule par Kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

c_e : la capacité calorifique massique de l'eau liquide, soit $4180 J \cdot K^{-1} \cdot Kg^{-1}$.

μ : la masse équivalente en eau du calorimètre en kilogramme (kg).

Alors, la quantité de chaleur (système calorimètre + m'_{eau}):

$$Q_{calorimètre} + Q_{eau(1)} + Q_{eau(2)} = 0$$

Soit

$$Q_{calorimètre} = m_{calorimètre} \cdot C_{calorimètre} (T_F - T_1) = \mu \cdot C_{eau} \cdot (T_F - T_1)$$

$$Q_{eau(1)} = m_1 \cdot C_{eau} \cdot (T_F - T_1)$$

$$Q_{eau(2)} = m_2 \cdot C_{eau} \cdot (T_F - T_2)$$

$$Q_{eau\ chaude} (<0) = Q_{eau\ froide} (>0) + |Q_{calorimètre} (>0)|$$

$$C(eau) \cdot m_{ch} \cdot (T_e - T_{ch}) + C(eau) \cdot m_{fr} \cdot (T_e - T_{fr}) + C_{cal} \cdot (T_e - T_{fr}) = 0.$$

$$\Rightarrow C(eau) \cdot m_{ch} \cdot (T_e - T_{ch}) = C(eau) \cdot m_{fr} \cdot (T_e - T_{fr}) + C_{cal} \cdot (T_e - T_{fr})$$

$$C_{cal} = [C_e \cdot m_{ch} \cdot (T_{ch} - T_e) + C_e \cdot m_{fr} \cdot (T_{fr} - T_e)] / (T_e - T_{fr}) \dots \dots \dots (2)$$

$$Q = Q_{eau} + Q_{cal} = m' \cdot c \cdot \Delta T + \mu \cdot c_e \cdot \Delta T = (m' + \mu) \cdot c_e \cdot \Delta T.$$

Premier mode opératoire

- Introduire dans le calorimètre une masse d'eau $m_1 = 80$ g (environ) à la température ambiante T_1 . Le calorimètre est lui-même à la température T_1 . Mesurer cette température, pendant deux minutes, en prenant la température chaque 30 secondes (4 valeurs successives).
- Ajouter une seconde masse d'eau $m_2 = 60$ g préalablement portée à la température $T_2 = 65^\circ C$.
- Agiter le mélange et prendre la température à intervalle régulier (toutes les 30 secondes) attendre que le système soit à l'équilibre thermique (3 à 4 valeurs de température constantes). Reporter les valeurs dans un tableau. Tracer la courbe de variation de la température en fonction du temps.