le 31/mars/2010
Etude de Mathieu ROUAUD

Calorimètrie

Version numérique sur:
www.incertitudes.fr/calorimetriefuites.pdf

Détermination d'une température d'équilibre en présence de fuites.

Corps dans un calorimètre parfaitement isolé:

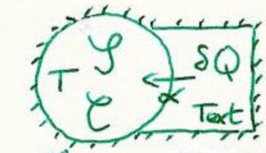
Pour une transformation isobare : $Q_P = \Delta H = \mathcal{C} \Delta T$
(cas $\mathcal{C}$ = cste)

$$\boxed{\begin{matrix} E_I \\ T_I \end{matrix}} \longrightarrow \boxed{\begin{matrix} E_F \\ T_F \end{matrix}}$$

$T_F = T_{\text{équilibre}}$

$\mathcal{S}$ isolé $\Rightarrow Q_P = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \boxed{T_{éq} = T_I}$

Corps dans un calorimètre bien isolé:



$\delta Q = \mathcal{C} dT$; $\delta Q = \delta Q_{\text{fuite}}$

L'énergie perdue de part les fuites est proportionnelle à l'intervalle de temps dt considéré, à différence de température (T − Text) avec l'extérieur, et d'une constante α dépendant de la facilité avec laquelle les fuites s'effectuent:

$$\delta Q_{\text{fuite}} = \alpha (T_{ext} - T) dt = \mathcal{C} dT$$

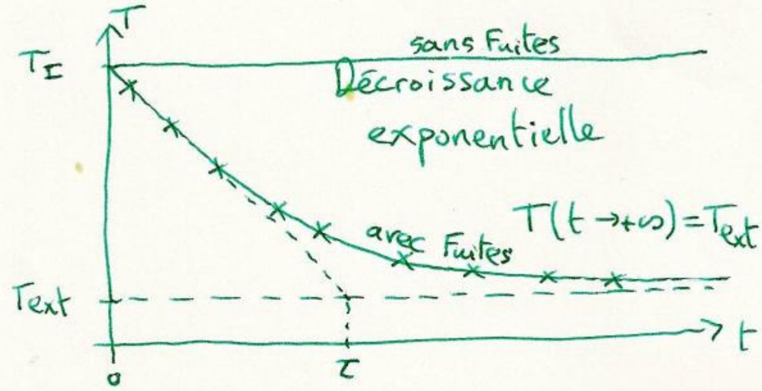
$$\Rightarrow \quad \frac{dT}{dt} + \frac{\alpha}{\mathcal{C}} T = \frac{\alpha}{\mathcal{C}} T_{ext}$$

, $\boxed{\tau = \frac{\mathcal{C}}{\alpha}}$: temps caractéristique sur léquels s'effectue les fuites.

$$\Rightarrow T(t) = (T_I - T_{ext}) e^{-t/\tau} + T_{ext}$$

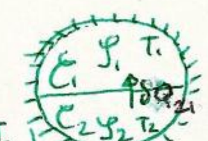
Au final la température du corps atteint l'ambiante.

Pour un calorimètre classique τ vaut quelques heures.



2 corps en contact dans un calorimètre parfait :

$$Q_P = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$
$$= \mathcal{C}_1 \Delta T_1 + \mathcal{C}_2 \Delta T_2$$
$$= \mathcal{C}_1 (T_{éq} - T_{1I}) + \mathcal{C}_2 (T_{éq} - T_{2I})$$



$\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$

$\mathcal{S}$ isolé ($\delta Q = 0$)

E_I :
$\mathcal{S}_1 : T_1$
$\mathcal{S}_2 : T_2$

E_F : $\longrightarrow (T_1)_F = (T_2)_F = T_{éq}$

$$\Rightarrow \boxed{T_{éq} = \frac{\mathcal{C}_1 T_{1I} + \mathcal{C}_2 T_{2I}}{\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2}}$$

(si $\mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2$: $T_{éq} = (T_1 + T_2)_I / 2$)

dynamique du processus:

$$\delta Q_{21} = \alpha_{12} (T_2 - T_1) dt$$
$$= -\mathcal{C}_2 dT_2 = + \mathcal{C}_1 dT_1$$

on trouve un système d'équa. diff. couplées pour les deux variables T_1 et T_2.

$$\begin{cases} \dfrac{dT_1}{dt} + \dfrac{\alpha_{12}}{\mathcal{C}_1} T_1 = \dfrac{\alpha_{12}}{\mathcal{C}_1} T_2 & (1) \\[2ex] \dfrac{dT_2}{dt} + \dfrac{\alpha_{12}}{\mathcal{C}_2} T_2 = \dfrac{\alpha_{12}}{\mathcal{C}_2} T_1 & (2) \end{cases}$$

On pose : $\tau_1 = \dfrac{\mathcal{C}_1}{\alpha_{12}}$ et $\tau_2 = \dfrac{\mathcal{C}_2}{\alpha_{12}}$

$(1) \Rightarrow T_2 = T_1 + \tau_1 \dfrac{dT_1}{dt} \quad \overset{(2)}{\Rightarrow} \quad \dfrac{dT_1}{dt} + \tau_1 \dfrac{d^2T_1}{dt^2} + \dfrac{1}{\tau_2} T_1 + \dfrac{\tau_1}{\tau_2}\dfrac{dT_1}{dt} = \dfrac{1}{\tau_2} T_1$

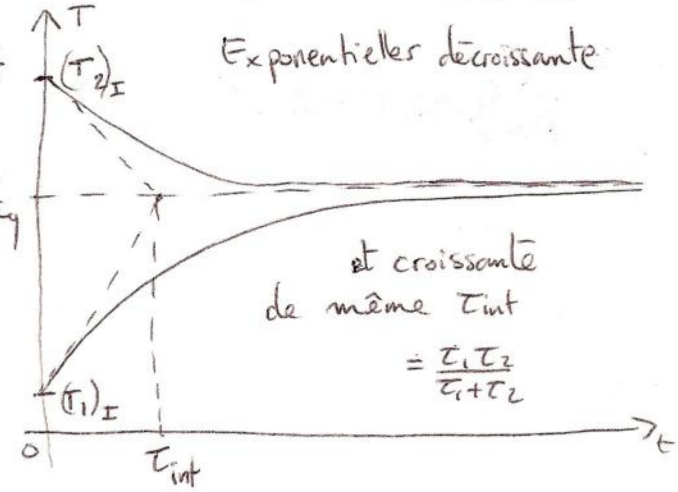
$$\Rightarrow \frac{d^2T_1}{dt^2} + \left(\frac{1}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}\right)\frac{dT_1}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \frac{dT_1}{dt} = \left(\frac{dT_1}{dt}\right)_0 e^{-t/\tau_{int}} \qquad \tau_{int} = \frac{\tau_1\tau_2}{\tau_1+\tau_2}$$

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(T_2 - T_1) \qquad\qquad \frac{dT_1}{dt} = \frac{T_{2_I} - T_{1_I}}{\tau_1} e^{-t/\tau_{int}}$$

$$\Rightarrow T_1(t) = \text{Cste} - \frac{\tau_{int}}{\tau_1}(T_{2_I} - T_{1_I}) e^{-t/\tau_{int}} \qquad T_1(t=0) = T_{1_I} = \text{Cste} - \frac{\tau_{int}}{\tau_1}(T_{2_I} - T_{1_I})$$

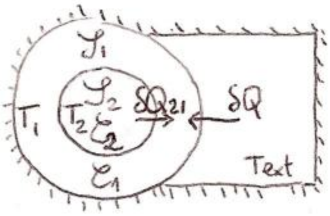
$$\Rightarrow \text{Cste} = \boxed{T_{éq} = \frac{\tau_1 T_{1I} + \tau_2 T_{2I}}{\tau_1 + \tau_2}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_1(t) = T_{eq} - \dfrac{\tau_2}{\tau_1+\tau_2}(T_{2_I} - T_{1_I}) e^{-t/\tau_{int}} \\ \\ T_2(t) = T_{éq} + \dfrac{\tau_1}{\tau_1+\tau_2}(T_{2_I} - T_{1_I}) e^{-t/\tau_{int}} \end{cases} \quad 1 \leftrightarrow 2$$



2 corps en contact dans un calorimètre comportant des fuites:

Pour exemple nous prendrons le cas où $\mathcal{S}_2$ est dans $\mathcal{S}_1$:



$$\mathcal{S}_2: \quad \delta Q_{\mathcal{S}_2} = \mathcal{C}_2\, dT_2 = -\delta Q_{21} = -\alpha_{12}(T_2 - T_1)dt$$

$$\mathcal{S}_1: \quad \delta Q_{\mathcal{S}_1} = \mathcal{C}_1\, dT_1 = \delta Q_{21} + \delta Q = \alpha_{12}(T_2 - T_1)dt + \alpha(T_{ext} - T_1)dt$$

$$\begin{cases} \dfrac{dT_2}{dt} + \dfrac{1}{\tau_2} T_2 = \dfrac{1}{\tau_2} T_1 & (1) \\ \\ \dfrac{dT_1}{dt} + \dfrac{\alpha_{12}+\alpha}{\mathcal{C}_1} T_1 = \dfrac{1}{\tau_1} T_2 + \dfrac{\alpha}{\mathcal{C}_1} T_{ext} & (2) \end{cases}$$

Nous avons un bon calorimètre, le contact se fait facilement entre $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ et il y a peu de fuites : $\alpha_{12} \gg \alpha$

$$(1) \Rightarrow T_1 = T_2 + \tau_2 \frac{dT_2}{dt} \quad \overset{(2)}{\Rightarrow} \quad \frac{dT_2}{dt} + \tau_2 \frac{d^2T_2}{dt^2} + \cancel{\frac{1}{\tau_1} T_2} + \frac{\tau_2}{\tau_1}\frac{dT_2}{dt} = \cancel{\frac{1}{\tau_1} T_2} + \frac{1}{\tau} T_{ext}, \quad \tau = \frac{\alpha}{\mathcal{C}_1}$$
$$+ \frac{1}{\tau} T_2 + \frac{\tau_2}{\tau}\frac{dT_2}{dt}$$

$$\frac{d^2T_2}{dt^2} + \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)\frac{dT_2}{dt} + \frac{1}{\tau\tau_2} T_2 = \frac{1}{\tau\tau_2} T_{ext}$$

Sur les deux pages suivantes nous avons les courbes de $T_2(t)$ dans les cas : $\mathcal{C}_1 = \mathcal{C}_2 \Rightarrow \tau_1 = \tau_2 = \tau_0$

$$\frac{d^2T_2}{dt^2} + \frac{2}{\tau_0}\frac{dT_2}{dt} + \frac{1}{\tau\tau_0} T_2 = \frac{1}{\tau\tau_0} T_{ext}$$

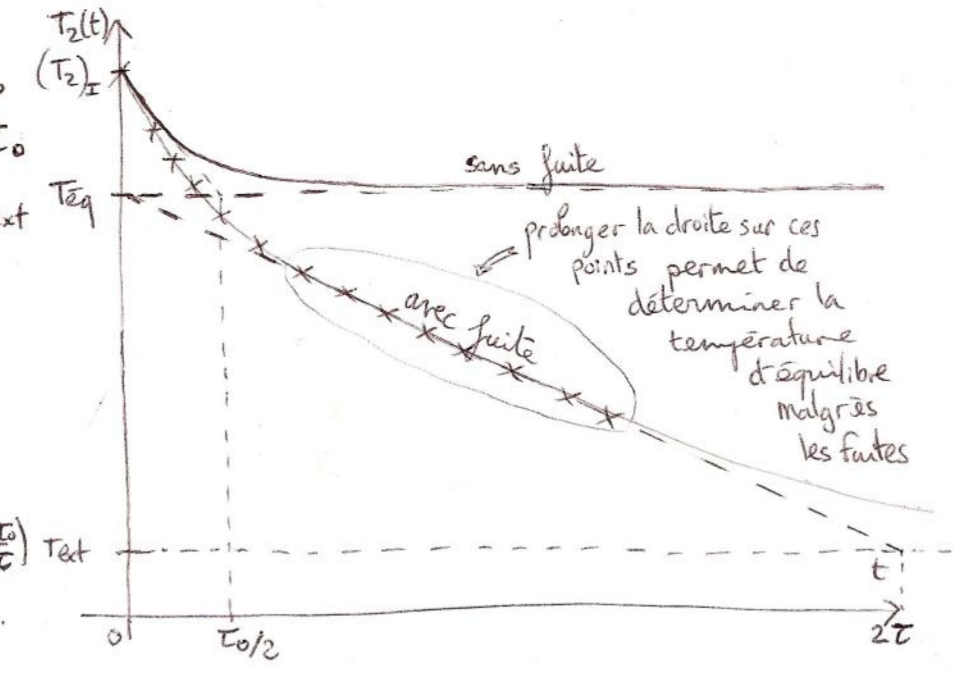
La première courbe est pour : $\tau_0 = \tau/10$

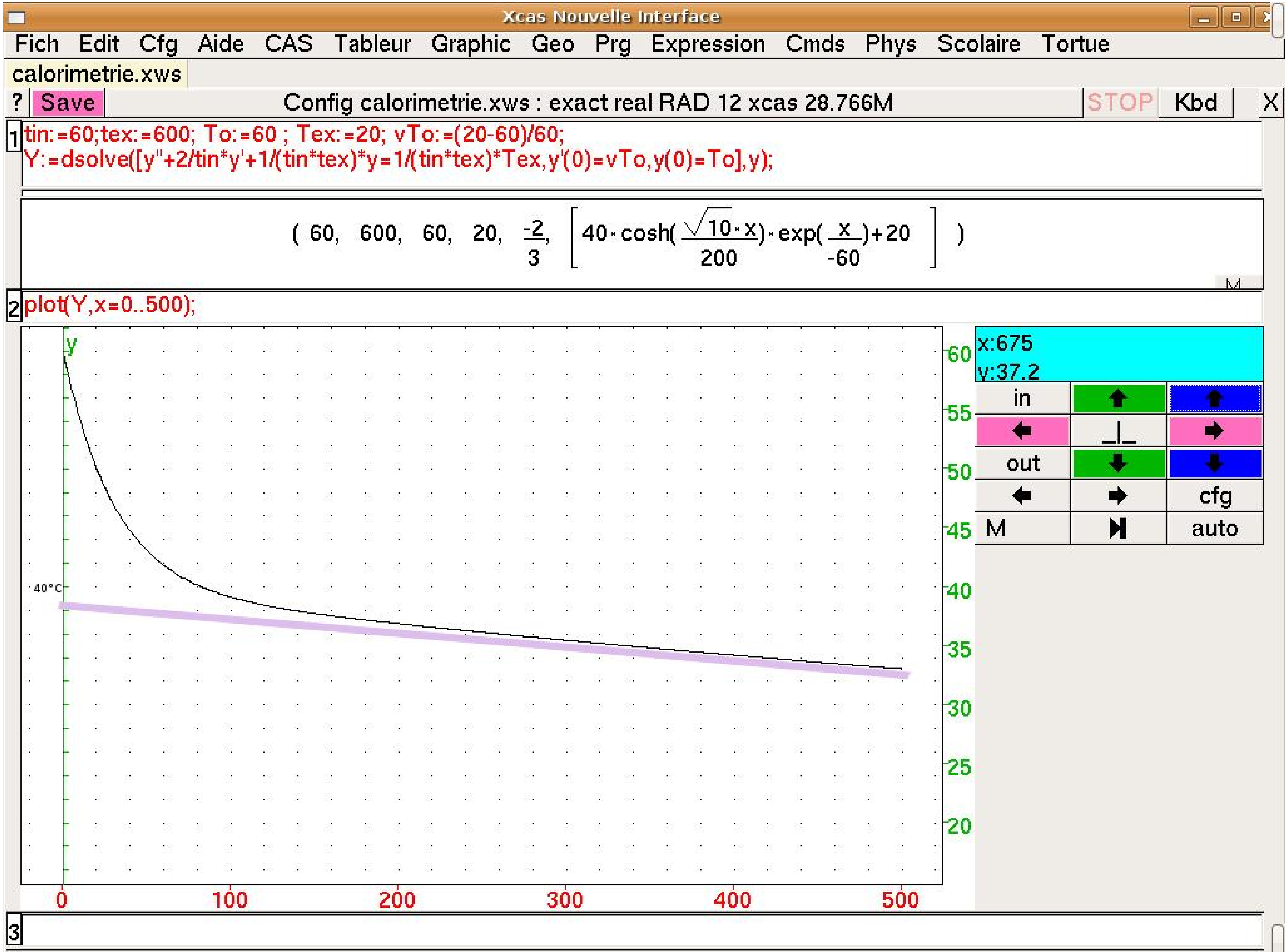
La deuxième courbe pour : $\tau_0 = \tau/100$

Équation car. : $d^2 + \frac{2}{\tau_0} d + \frac{1}{\tau\tau_0} = 0$

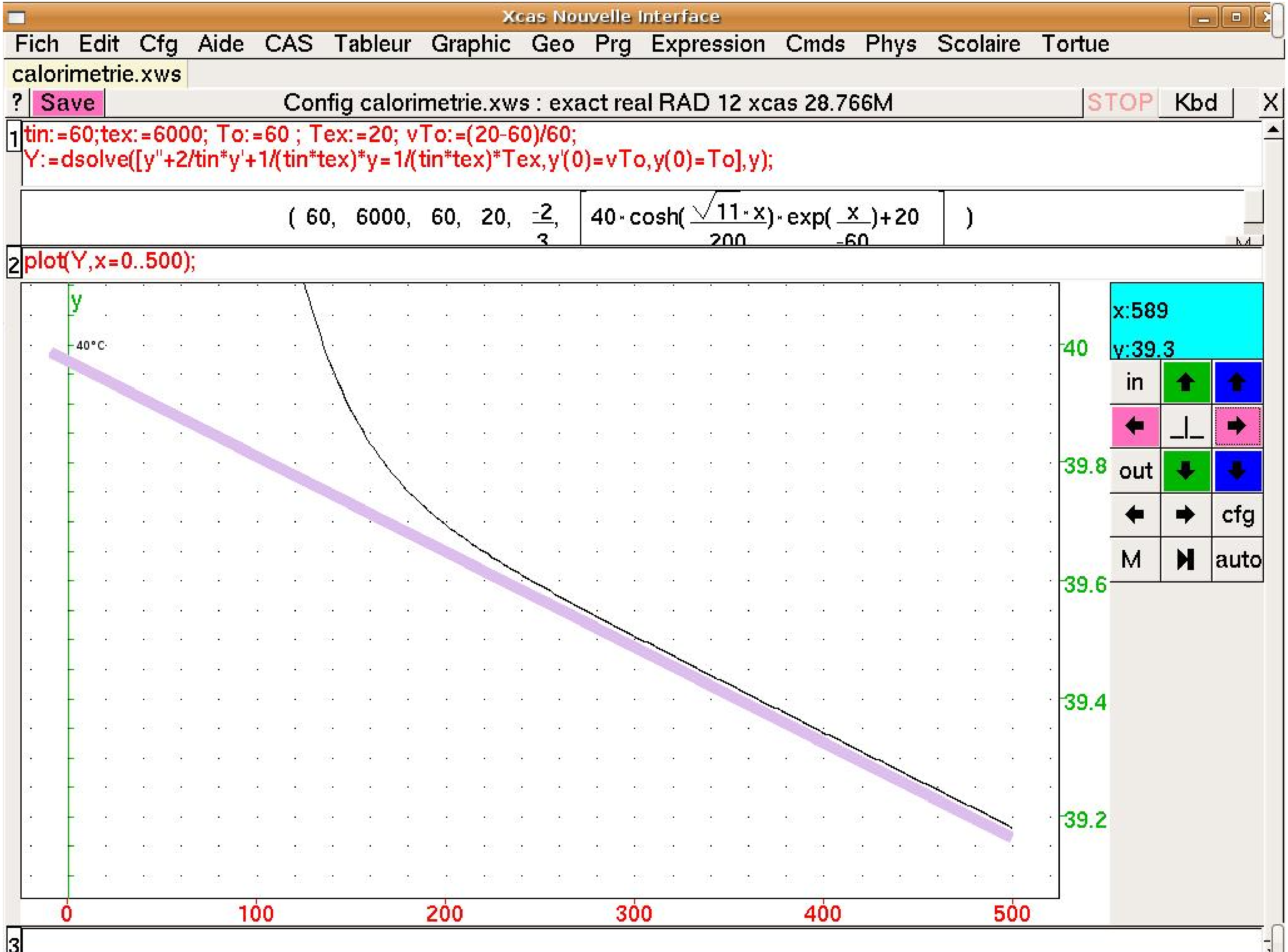
$$d_{1,2} = -\frac{1}{\tau_0} \pm \sqrt{\frac{1}{\tau_0^2} - \frac{1}{\tau\tau_0}} \simeq -\frac{1}{\tau_0} \pm \frac{1}{\tau_0}\left(1 - \frac{\tau_0}{2\tau}\right)$$

$Q \ll \frac{1}{2}$ régime apériodique.





Xcas Nouvelle Interface
Fich Edit Cfg Aide CAS Tableur Graphic Geo Prg Expression Cmds Phys Scolaire Tortue
calorimetrie.xws
? Save Config calorimetrie.xws : exact real RAD 12 xcas 28.766M STOP Kbd X
1 tin:=60;tex:=600; To:=60 ; Tex:=20; vTo:=(20-60)/60;
Y:=dsolve([y''+2/tin*y'+1/(tin*tex)*y=1/(tin*tex)*Tex,y'(0)=vTo,y(0)=To],y);
(60, 600, 60, 20, -2/3, [40·cosh(√10·x/200)·exp(x/-60)+20])
2 plot(Y,x=0..500);
y
40°C
60
55
50
45
40
35
30
25
20
0
100
200
300
400
500
x:675
y:37.2
in
out
cfg
M
auto
3


Xcas Nouvelle Interface
Fich Edit Cfg Aide CAS Tableur Graphic Geo Prg Expression Cmds Phys Scolaire Tortue
calorimetrie.xws
? Save Config calorimetrie.xws : exact real RAD 12 xcas 28.766M STOP Kbd X
1 tin:=60;tex:=6000; To:=60 ; Tex:=20; vTo:=(20-60)/60;
Y:=dsolve([y''+2/tin*y'+1/(tin*tex)*y=1/(tin*tex)*Tex,y'(0)=vTo,y(0)=To],y);
(60, 6000, 60, 20, -2/3, 40·cosh(√11·x/200)·exp(x/-60)+20)
2 plot(Y,x=0..500);
y
40°C
40
39.8
39.6
39.4
39.2
0
100
200
300
400
500
x:589
y:39.3
in
out
cfg
M
auto
3