

# TP5 - Calorimétrie

## Objectif :

- mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

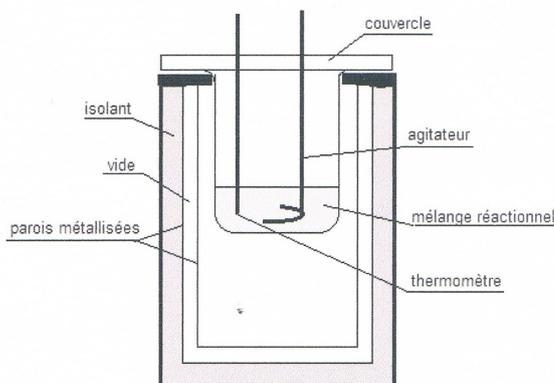
La manipulation des acides et bases présentes dans ce TP nécessite le port d'une blouse et de chaussures fermées. Les cheveux longs doivent être attachés. Les concentrations en jeu ne justifient ni le port de gant, ni de lunettes de protection.

## I Description de la calorimétrie

Un calorimètre est un récipient à travers lequel les échanges d'énergie sous forme de transfert thermique sont minimisés (nous les considérerons comme nuls).

Il est constitué d'un vase Dewar (récipient creux dans lequel on fait le vide) entouré d'un isolant ce qui permet de limiter les transferts par conduction, les parois métallisées du vase permettent de limiter les échanges par rayonnement. La présence d'un couvercle limite les échanges convectifs avec l'air extérieur.

On ajoute un thermomètre afin de pouvoir mesurer la température ainsi qu'un agitateur afin d'homogénéiser la température. Les transformations se font sous pression atmosphérique supposée constante.



## II Détermination de la valeur en eau du calorimètre

### II.1 Principe et aspect théorique

La « valeur en eau »  $\mu$  du calorimètre et de ses accessoires correspond à la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre et ses accessoires.

Pour déterminer la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre, on mélange deux masses d'eau  $m_1$  et  $m_2$ , de températures respectives  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . On mesure la température d'équilibre  $\theta_f$ .

**Q1. (\*\*)** À l'aide d'un bilan d'énergie, montrer que  $\mu$  et la capacité thermique  $C$  du calorimètre s'écrivent :

$$\mu = m_2 \frac{\theta_2 - \theta_f}{\theta_f - \theta_1} - m_1 \quad C = \mu c_{\text{eau}}$$

avec  $c_{\text{eau}}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée connue avec certitude :  $c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Exprimer les incertitudes-types sur ces grandeurs en fonction des incertitudes-types sur les différents paramètres.

### II.2 Manipulation et exploitation

- C1.** Introduire environ exactement 250 ml d'eau à température ambiante dans le calorimètre (mesurer exactement la masse  $m_1$  d'eau introduite). Mesurer et noter sa température lorsque l'équilibre est établi.
  - C2.** Mesurer environ exactement 250 ml d'eau chaude (mesurer exactement la masse  $m_2$  d'eau introduite) dans le bain-marie et mesurer sa température.
  - C3.** Verser l'eau chaude dans le calorimètre, maintenir une agitation modérée et mesurer la température d'équilibre.
  - C4.** Rincer le calorimètre à l'eau froide.
- Q2.** En déduire  $C$  et  $\mu$ . Donner l'incertitude sur  $C$  et  $\mu$ .

### III Dissolution de la soude dans l'eau

- Q3. (\*\*) Écrire la réaction de dissolution de la soude solide  $\text{NaOH}(s)$  dans l'eau.
- C5. Verser environ exactement 300 g d'eau dans le calorimètre. Mesurer la température jusqu'à l'équilibre (30s à 1 minute). Introduire alors environ exactement 4 g de soude en pastilles.  
**Attention : la soude est très hygroscopique (elle absorbe l'eau facilement) : veiller à bien refermer le flacon immédiatement après la manipulation !**
- C6. Bien agiter en permanence et continuer à mesurer la température toutes les 5 secondes pendant 5 minutes.
- Q4. Tracer la courbe donnant  $\theta$  en fonction du temps.
- Q5. Déterminer l'enthalpie de cette réaction, notée  $\Delta_r H_1^\circ$ , en la supposant indépendante de la température.

### IV Dissolution de la soude dans l'acide chlorhydrique

- Q6. (\*\*) Écrire la réaction de dissolution de la soude solide  $\text{NaOH}(s)$  dans une solution de  $\text{HCl}(aq)$ .
- C7. Verser environ exactement 250 mL d'acide chlorhydrique à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  dans le calorimètre (peser exactement la masse  $m_1$  d'acide introduite). Mesurer la température jusqu'à l'équilibre (30s à 1 minute). Introduire alors environ exactement 4 g de soude en pastilles.
- C8. Bien agiter en permanence et continuer à mesurer la température toutes les 5 secondes pendant 5 minutes.
- Q7. Tracer la courbe de  $\theta$  en fonction du temps.
- Q8. Déterminer l'enthalpie de cette réaction, notée  $\Delta_r H_2^\circ$ , en la supposant indépendante de la température.

### V Neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude

- C9. Dans un calorimètre, verser environ exactement un volume  $v_1$  d'environ 250 ml (peser exactement la masse  $m_1$  d'acide introduite) d'acide chlorhydrique à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  à température ambiante. Mesurer la température jusqu'à l'équilibre (30s à 1 minute).
- C10. Verser un volume quasi-identique de soude à  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  (peser exactement la masse  $m_2$  de soude introduite). Bien agiter en permanence et continuer à mesurer la température toutes les 5 secondes pendant 5 minutes.
- Q9. Déterminer l'enthalpie de réaction de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude,  $\Delta_r H_3^\circ$ .

### VI Synthèse

- Q10. Faire une synthèse des résultats. Les valeurs mesurées permettent-elles de vérifier la relation théorique qui existe entre elles ?

### VII Annexe : correction de Régnault

Le calorimètre n'étant pas parfait, il existe des fuites. La correction de Régnault permet de réduire leur influence sur les mesures effectuées mais aussi de prendre en compte le fait que la réaction n'est pas instantanée.

L'allure de la température mesurée prend schématiquement la forme ci-contre pour laquelle les trois segments correspondent aux mesures avant la réaction, pendant la réaction et après la réaction.

On trace une verticale passant par le milieu du 2<sup>ème</sup> segment et on prolonge les deux autres segments. L'intersection entre la verticale et le segment prolongé à gauche donne  $\theta_I$ , celle avec la prolongation du segment de droite donne  $\theta_F$ . La variation de température corrigée est donnée par :  $\Delta\theta = \theta_F - \theta_I$ .

