Noms et prénoms :	**TP5 - Calorimétrie - Document réponse**
• Corrigé •	Les graphiques issus des mesures et de la simulation Monte-Carlo seront regroupés dans un même document (word/libre office), imprimés et joints à ce document réponse.

Q1. Démonstration de l'expression de μ et expression de l'incertitude-type sur C :

- Système étudié : {calorimètre + eaux de masses m1 et m2} ; $\theta_{calorimètre, initiale} = \theta_1$
- Transformation adiabatique et isobare : $\Delta H = 0$.

Or $\Delta H = \mu c_{eau}(\theta_f - \theta_1) + m_1 c_{eau}(\theta_f - \theta_1) + m_2 c_{eau}(\theta_f - \theta_2) = 0 \Rightarrow (\mu + m_1)(\theta_f - \theta_1) = m_2(\theta_2 - \theta_f)$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = m_2 \frac{\theta_2 - \theta_f}{\theta_f - \theta_1} - m_1}$$

- $C = \mu c_{eau} \Rightarrow u(C) = c_{eau}\, u(\mu)$ avec $u(\mu)$ évaluée par simulation Monte-Carlo et c_{eau} connue avec certitude.

Q2. : Évaluation de μ et C

$m_1 = 244,9$ g	$m_2 = 243,6$ g	$\theta_1 = 20,6$ °C	$\theta_2 = 46,8$ °C	$\theta_f = 33,1$ °C

Incertitudes-types sur μ et C : (joindre l'histogramme issu de la simulation Monte-Carlo)

$u(\mu) = 2,9$ g et $\mu = 22,1$ g.

$u(C) = 4,18 \times 10^3 \times 2,9 \times 10^{-3} \simeq 12,1\ J \cdot K^{-1}$ et $C = \mu c_{eau} = 92,4\ J \cdot K^{-1}$

Expressions finales de μ et C :

$\mu = (\ 22,1\ \pm\ 2,9\ )$ g $C = (\ 92,4\ \pm\ 12,1\ )\ J \cdot K^{-1}$

Q3 : Équation de la réaction : $NaOH(s) = Na^+(aq) + HO^-(aq)$ (1)

Q5 : Relation donnant $\Delta_r H_1^\circ$ et application numérique (précisez les valeurs des grandeurs entrant dans le calcul) :

Transformation adiabatique et isobare : $\Delta H = 0$. Or $\Delta H = \Delta_r H_1^\circ \xi_f + (\mu + m_{eau}) c_{eau}(\theta_f - \theta_i)$

Donc $\boxed{\Delta_r H_1^\circ = \frac{(\mu + m_{eau}) c_{eau}}{\xi_f}(\theta_i - \theta_f)}$ avec $\xi_f = n_{NaOH(s)}$ (réactif limitant).

A.N. : $n_{NaOH} = \frac{4,0\,(g)}{40,0\,(g \cdot mol^{-1})} = 0,1$ mol, donc $\Delta_r H_1^\circ = \frac{(22,1 + 250,8) \times 4,18 \times 10^{-3}}{0,1} \times (19,1 - 22,8)$

Bonus : Évaluation de l'incertitude-type sur $\Delta_r H_1^\circ$:

$\Rightarrow \Delta_r H_1^\circ \simeq -42,2\ kJ \cdot mol^{-1}$

Évaluation par algorithme Monte-Carlo : $u(\Delta_r H_1^\circ) = 1,0\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta(m) = 0,01$ g

$\Delta_r H_1^\circ = (-42,2 \pm 1,0)\ kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta t = 0,1$ °C

$\Delta\mu = 2,9\sqrt{3}$ g (⚠ ne pas confondre $u(\mu)$ et $\Delta\mu$).

Rq : $\Delta m_{eau} = 0,1$ g, $\Delta m_{NaOH} = 0,01$ g, $\Delta T = 0,1$ °C

et $\Delta\mu = u(\mu) \times \sqrt{3} \simeq 5,02$ g car l'algorithme Monte-Carlo prend en compte la précision, et non l'incertitude-type d'une grandeur.

Q6 : Équation de la réaction : $NaOH(s) + H^+(aq) = Na^+(aq) + H_2O(\ell)$ (2)

Q8 : Relation donnant $\Delta_r H_2^\circ$ et application numérique (précisez les valeurs des grandeurs entrant dans le calcul) :

$$\boxed{\Delta_r H_2^\circ = -\frac{(m+\mu)c_{eau}}{n_{NaOH}}(\theta_f - \theta_i)} = -\frac{(254{,}8+22{,}1)\times 4{,}18\times 10^{-3}}{1{,}01\times 10^{-1}} \times (27{,}4-19{,}1) \simeq -95{,}4\ kJ.mol^{-1}$$

avec $m_{NaOH} = 4{,}03\ g \Rightarrow n_{NaOH} \simeq 1{,}01\times 10^{-1}\ mol$.

$\theta_f = 24{,}1°C$
$\theta_i = 19{,}1°C$
$\Delta_r H_2^\circ = -95{,}4\ kJ.mol^{-1} \pm 1{,}4\ kJ.mol^{-1}$

Bonus : Évaluation de l'incertitude-type sur $\Delta_r H_2^\circ$:

Algorithme Monte-Carlo : $u(\Delta_r H_2^\circ) \simeq 1{,}4\ kJ.mol^{-1}$

Donc $\Delta_r H_2^\circ = (-95{,}4 \pm 1{,}4)\ kJ.mol^{-1}$.

Q9 : Équation de la réaction : $HO^-(aq) + H^+(aq) = H_2O(\ell)$ (3)

$m_{NaOH} = 246{,}6\ g$
$m_{HCl} = 250{,}0\ g$.
$\theta_f = 26{,}3°C$, $\theta_i = 20{,}0°C$.

Relation donnant $\Delta_r H_3^\circ$ et application numérique (précisez les valeurs des grandeurs entrant dans le calcul) :

$$\boxed{\Delta_r H_3^\circ = \frac{(m_{NaOH} + m_{HCl} + \mu)c_{eau}}{n_{HO^-}}(\theta_f - \theta_i)}$$

246,6 250,0 22,1

car $n_{NaOH} < n_{HCl}$, donc la soude est le réactif limitant.

⚠ $n_{HO^-} = C_{HO^-} \times V_{HO^-} = 1 \times 246{,}6 \times 10^{-3} = 0{,}247\ mol$.
$n_{H^+} = C_{H^+} \times V_{H^+} = 1 \times 250{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}250\ mol$.

$\Delta_r H_3^\circ = -52{,}7\ kJ.mol^{-1}$ avec $\Delta\theta = -6°C$.

Bonus : Évaluation de l'incertitude-type sur $\Delta_r H_3^\circ$:

- $\Delta_r H_3^\circ \simeq -51{,}9\ kJ.mol^{-1}$
- $u(\Delta_r H_3^\circ) \simeq 0{,}8\ kJ.mol^{-1}$

Donc $\Delta_r H_3^\circ = (-51{,}9 \pm 0{,}8)\ kJ.mol^{-1}$.

Q10. Bilan : On note que (1) + (3) = (2), on devrait donc avoir :

$$\boxed{\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_3^\circ}$$

A.N. : $\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_3^\circ = -42{,}2 + (-51{,}9) = -94{,}1\ kJ.mol^{-1} = \Delta_r H_{2,att}^\circ$

$u(\Delta_r H_{2,att}^\circ) = \sqrt{u^2(\Delta_r H_1^\circ) + u^2(\Delta_r H_3^\circ)} = \sqrt{(1{,}0)^2 + (0{,}8)^2} \simeq 1{,}3\ kJ.mol^{-1}$

Ecart-normalisé : $Z = \frac{|\Delta_r H_{2,att}^\circ - \Delta_r H_2^\circ|}{\sqrt{u^2(\Delta_r H_2^\circ) + u^2(\Delta_r H_{2,att}^\circ)}} = \frac{|-94{,}1 - (-95{,}4)|}{\sqrt{(1{,}4)^2 + (1{,}3)^2}} \simeq 0{,}68 < 2$

Les deux valeurs sont donc compatibles.

Q2. : Code Monte-Carlo à compléter pour évaluer l'incertitude-type sur μ

```
##Simulation d'une incertitude-type : masse en eau d'un calorimetre de TP
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Valeur des parametres

m1 = 244,9 g..... # masse d'eau froide (en g)
m2 = 243,6 g..... # masse d'eau chaude (en g)
theta1 = 20,6.... # temperature de l'eau froide (en degre C)
theta2 = 46,8.... # temperature de l'eau chaude (en degre C)
thetaf = 33,1.... # temperature du melange a l'equilibre (en degre C)

# Precision sur la masse et la temperature
# ATTENTION : la precision d'une mesure n'est pas son incertitude-type ! Celle
    -ci est donnee par u=Delta/sqrt(3) si Delta est la precision.

Delta_m = 0,1......... # en g, precision estimee de la balance
Delta_t = 0,1......... # en degre C, precision estimee du thermometre

# Fonction permettant le calcul de la masse en eau du calorimetre (en g)

def masse_eau(m1,m2,theta1,theta2,thetaf):
    return m2*(theta2-thetaf)/(thetaf-theta1) - m1

# Nombre de simulations a effectuer

N = 100000

# Calcul de la masse en eau mu avec une distribution de probabilite uniforme

mu=[] # liste des N valeurs de mu simulees

for i in range(0,N):
    simu_m1 = np.random.uniform(m1-Delta_m, m1+Delta_m)
    simu_m2 = np.random.uniform(m2-Delta_m, m2+Delta_m)
    simu_theta1 = np.random.uniform(theta1-Delta_t, theta1+Delta_t)
    simu_theta2 = np.random.uniform(theta2-Delta_t, theta2+Delta_t)
    simu_thetaf = np.random.uniform(thetaf-Delta_t, thetaf+Delta_t)
    mu.append(masse_eau(simu_m1, simu_m2, simu_theta1, simu_theta2, simu_thetaf))

plt.figure(1)
plt.hist(mu,bins = 'rice')
plt.title('Resultat du tirage aleatoire du produit apres simulation')
plt.xlabel("masse en eau (g)")

# Calcul et affichage moyenne et ecart type

moy = np.mean(mu)
std = np.std(mu,ddof=1)
print("Moyenne = {:.2f} g".format(moy))
print("Ecart type = {:.2f} g".format(std)) # incertitude-type sur la valeur
    simulee de mu
```