

MESURE D'UNE ENTHALPIE DE RÉACTION - TP

1. Enthalpie de réaction de fusion de la glace et méthode des mélanges

1.1. Principe

• Dans un calorimètre de capacité calorifique C_0 , on mélange une quantité d'eau de capacité calorifique C_1 et un glaçon de masse m_2 .

• Le système étant "isolé" à pression constante : $\Delta H = C_0 \Delta T_0 + C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2 + \ell_p m_2 = 0$ (y compris le réchauffement de l'eau de fusion de la glace) et on peut donc en déduire l'enthalpie massique de réaction ℓ_p par mesure des variations de température (à pression constante) : $\ell_p = -\frac{C_0 \Delta T_0 + C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2}{m_2}$.

1.2. Manipulation

• Préparer un calorimètre contenant une masse m_1 d'eau assez grande pour y plonger le glaçon, mais assez petite pour obtenir une grande variation de température (deux glaçons pour 200 g d'eau est raisonnable).

Préparer un glaçon sec à 0 °C : s'il sort du congélateur (≈ -30 °C à -20 °C), le placer quelques instants dans de l'eau, puis l'essuyer (sa masse m_2 peut être mesurée par différence, pour tenir compte du papier mouillé, ou après par le biais de l'augmentation de la masse d'eau).

☞ remarque : si le calorimètre est un vase Dewar seul (en verre !), il faut faire TRÈS ATTENTION aux "interactions brutales" (chocs mécaniques et chocs thermiques) !...

• Tracer la courbe de variation de la température de l'eau du calorimètre en fonction du temps, lors du refroidissement causé par l'ajout du glaçon (en agitant pour "uniformiser" la température, mais en isolant la partie de l'agitateur au contact des doigts).

• Si le calorimètre est un vase Dewar seul, la capacité calorifique C_0 est généralement négligeable ; si le calorimètre est un réservoir d'aluminium isolé, mesurer la masse m_0 de ce réservoir (plus l'agitateur éventuel), et en déduire C_0 . Calculer la capacité calorifique de C_1 de l'eau. Calculer la capacité calorifique de C_2 de l'eau de fusion de la glace (repeser le calorimètre et son contenu pour connaître m_2).

• Calculer la capacité calorifique du système, puis en déduire l'enthalpie de réaction ℓ_p de fusion de la glace.

• Reprendre éventuellement la manipulation pour d'autres quantités d'eau et de glace.

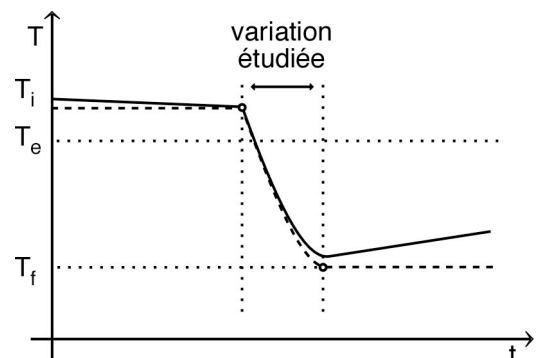
1.3. Correction des transferts de chaleur parasites

• Compte tenu des transferts de chaleur parasites, les variations de température ont l'allure ci-contre.

• Les transferts parasites sont assez bien décrits par un "flux thermique" de la forme : $\frac{dQ}{dt} = A + B.(T - T_e)$ où T_e est la température extérieure :

♦ le terme $B.(T - T_e)$ décrit les fuites proportionnelles à l'écart de température avec l'extérieur (loi de Fourier) ;

♦ le terme A constant décrit les contributions des fuites à flux constant (évaporation, agitation...).



- Vérifier que, si la température varie de façon affine (approximation) : $T = T_i + \alpha t$, alors le transfert de chaleur parasite est de la forme :

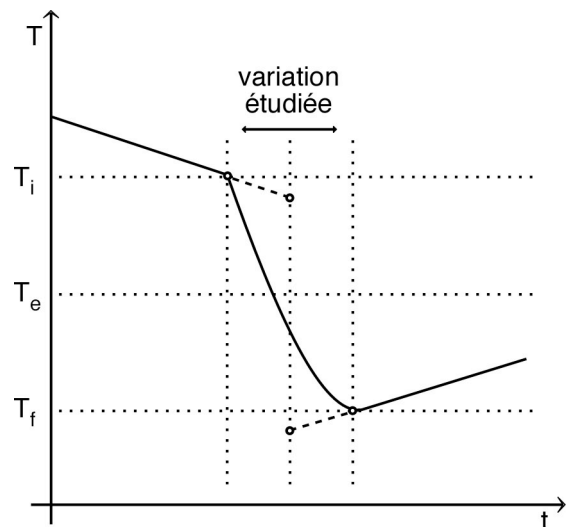
$$Q_e = \Delta t \frac{1}{2} [A + B \cdot (T_i - T_e) + A + B \cdot (T_f - T_e)]$$

$$Q_e = \Delta t [A + B \cdot (\frac{T_i + T_f}{2} - T_e)]$$

(moyenne algébrique des flux thermiques parasites avant et après la variation étudiée).

- ◊ remarque : en particulier, Q_e est plus faible si T_i et T_f sont symétriques par rapport à T_e .

- Vérifier que la correction sur $\Delta T = T_f - T_i$ est $\Delta \theta \approx \frac{Q_e}{C}$ (où C est la capacité calorifique totale) et appliquer si nécessaire cette correction.



2. Enthalpie de réaction de vaporisation de l'eau et chauffage électrique

2.1. Principe

- Dans un calorimètre de capacité calorifique C_0 , on place de l'eau et on la préchauffe à 100 °C, puis on lui fournit un travail électrique supplémentaire $W = U I \Delta t$ pour provoquer la vaporisation d'une certaine quantité de l'eau. On condense la vapeur d'eau formée et on en mesure la masse m .
- Le système étant thermiquement "isolé" à pression constante : $\Delta H = \ell_p m = W$. On en déduit l'enthalpie massique de vaporisation ℓ_p par mesure de U , de I , et de la masse d'eau vaporisée : $\ell_p = \frac{U I \Delta t}{m}$.

☞ remarque : en régime continu, l'électrolyse (parasite) au niveau des électrodes endommage ces dernières, surtout d'un côté, donc il est souhaitable d'inverser de temps en temps le sens du courant ; en régime alternatif on connaît moins précisément les valeurs efficaces de U et I (le régime n'est pas sinusoïdal, surtout aux basses puissances) ; les deux sont acceptables, mais pour plus de précision il est préférable de ne pas mélanger les données provenant des deux types de mesures.

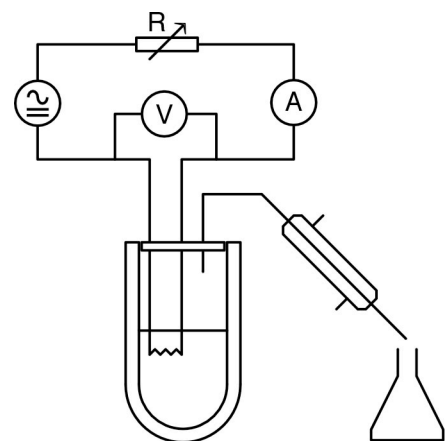
2.2. Manipulation

- Préparer un calorimètre contenant de l'eau chaude (vase Dewar rempli à moitié). Mettre en marche le réfrigérant pour la condensation de la vapeur formée.

Mettre en marche le chauffage électrique de l'eau : régler une forte puissance (≈ 100 W) jusqu'à ébullition, puis ajuster la puissance choisie pour l'expérience (entre 10 à 100 W).

- Quand un état stationnaire est atteint, remplacer le récipient récupérateur de condensation par une petite fiole jaugée (à col très étroit) préalablement pesée, et déclencher le chronomètre.

Maintenir à peu près constantes U et I jusqu'à l'obtention d'environ 20 mL à 50 mL d'eau de distillation. Retirer alors le bécher et arrêter le chronomètre.



- Mesurer la masse d'eau m en repesant la fiole jaugée et son contenu. En déduire l'enthalpie l_p de vaporisation de l'eau.

♦ remarque : lorsque le système reçoit le travail électrique $\delta W = r I dq$ (où dq est une quantité élémentaire de charge électrique qui circule), cela ne signifie pas (dans ce cas) que l'enthalpie doit dépendre de la variable supplémentaire q ; en effet, cette charge qui circule n'est pas accumulée dans le système et n'est donc pas (dans ce cas) une variable d'état (c'est une grandeur de transfert) ; on utilise donc la relation $dH = C_p dT$ (ne dépendant que de T).

2.3. Correction des transferts de chaleur parasites

- Compte tenu de la température constante (100 °C) on peut considérer que les transferts de chaleur parasites correspondent à une puissance P_f constante. Écrire l'équation calorimétrique en les prenant en compte, et montrer que cela conduit à exprimer la puissance de chauffage $P_c = U I$ sous forme affine en fonction du débit massique $\frac{m}{\Delta t}$ d'eau de condensation : $P_c = P_f + l_p \frac{m}{\Delta t}$.

- Reprendre alors la manipulation avec différentes valeurs de l'intensité du courant, puis comparer les résultats et en déduire la puissance des fuites thermiques et l'enthalpie de réaction corrigée.

3. Dosage calorimétrique et enthalpie molaire de l'autoprotolyse

3.1. Principe

- Dans un calorimètre de capacité calorifique C_0 négligeable (vase Dewar), on place un volume V_1 de solution de HCl à la concentration C_a , puis on la neutralise par une solution de NaOH à la concentration C_b .
- Le système étant thermiquement "isolé" à pression constante : $\Delta H = C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2 - \Delta_r H C_b V_2 = 0$ (avec $C_2 = c_2 \mu_2 V_2$) et on peut donc en déduire $\Delta_r H$ par mesure la température en fonction du volume V_2 de solution de NaOH (le signe - devant $\Delta_r H$ correspond au fait que la neutralisation, exothermique, est la réaction inverse de l'autoprotolyse).

Si on considère $\Delta T_1 = \Delta T_2$, L'enthalpie molaire de réaction (à pression constante) est alors de la forme :

$$\Delta_r H = \frac{C_1 + C_2 \mu_2 V_2}{C_b V_2} \Delta T.$$

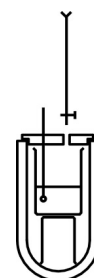
- Après l'équivalence, il n'y a par contre plus réaction : $\Delta H = C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2 - \Delta_r H C_b V_e = 0$ et donc :

$$\Delta_r H = \frac{C_1 + C_2 \mu_2 V_2}{C_b V_e} \Delta T.$$

♦ remarque : la masse volumique et la capacité calorifique massique des solutions utilisées peuvent être considérées comme égales à celles de l'eau.

3.2. Manipulation

- Préparer un calorimètre (vase Dewar) contenant un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ de solution de HCl à 1 mol.L^{-1} . Préparer une burette graduée contenant une solution de soude à 3 mol.L^{-1} .
- Placer le bécher pour la réaction dans le calorimètre, en le rehaussant si nécessaire à l'aide d'un petit bécher retourné (les vases Dewar disponibles sont généralement trop hauts).



◊ remarque : il est impossible d'utiliser un calorimètre en aluminium car ce métal réagit avec les solutions acides, et réagit aussi avec les solutions basiques ; de même l'agitateur (nécessaire pour "uniformiser" la température) doit être en verre (attention aux chocs sur le vase Dewar !).

☞ remarque : **attention** à ne pas laisser la solution concentrée de NaOH à l'air libre, sinon elle réagit avec le CO_2 de l'air et ne peut plus servir pour doser.

- Tracer la courbe de variation de la température de la solution initiale en fonction du temps (pour vérifier qu'elle est constante).

Verser la solution de soude par 1 mL, et mesurer la température de l'ensemble après chaque ajout. Tracer la courbe de variation de la température de l'ensemble en fonction du volume V_2 versé.

Tracer la courbe de variation de la température de la solution finale en fonction du temps (pour vérifier qu'elle est constante, l'éventuelle variation indique l'ordre de grandeur des transferts de chaleur parasites).

- Déduire de la courbe précédente le volume à l'équivalence et la concentration exacte de la solution de HCl.
- En utilisant les deux expressions précédentes (portions d'hyperboles avant et après l'équivalence), représenter $\Delta_r H$ en fonction de V_2 (la courbe obtenue doit être une droite horizontale, d'ordonnée $\Delta_r H$ (les variations indiquent l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure, dépendant entre autre des transferts de chaleur parasites)).
- Compte tenu des résultats obtenus, corriger s'il y a lieu l'effet des transferts de chaleur parasites.

☞ remarque : bien rincer la burette après usage, pour éviter que le reste de solution concentrée de NaOH réagisse avec le CO_2 de l'air (cela forme un précipité qui bouche le robinet).

MESURE D'UNE ENTHALPIE DE RÉACTION - TP

Matériel

Pour chaque groupe “fusion de la glace” (4 ou 5 groupes)

1 éponge et 1 chiffon
1 calorimètre (Dewar si possible)
1 agitateur
1 thermomètre électronique ($\approx 0\text{ °C}$ à 100 °C)
1 chronomètre
1 bécher $\approx 250\text{ mL}$

Pour chaque groupe “vaporisation de l’eau” (2 ou 3 groupes)

1 éponge et 1 chiffon
1 vase Dewar avec circuit condenseur
1 résistance chauffante
1 chronomètre
1 générateur alternatif ($\approx 24\text{ V}$ - 5 A ; la manipulation nécessite $\approx 100\text{ W}$)
1 ampèremètre de précision (MX 579)
1 voltmètre précis (CIE 8007)
10 fils électriques
(plus raccords “PJP” si les fils ont des fiches carrés et les contrôleurs des bornes rondes)
1 rhéostat (≈ 10 ou $100\ \Omega$)
1 bécher $\approx 250\text{ mL}$
1 fiole jaugée $\approx 50\text{ mL}$

Pour chaque groupe “autoprotolyse” (2 ou 3 groupes)

1 éponge et 1 chiffon
1 vase Dewar (avec cuve interne en verre et bouchon troué pour l'embout de la burette)
1 agitateur
1 thermomètre à mercure de précision (sensibilité $0,1\text{ °C}$; de $\approx 0\text{ °C}$ à 40 °C)
(ou un thermomètre électronique de précision “spécial chimie” ; avec embout recouvert de téflon)
1 chronomètre
1 burette graduée 25 mL sur un GRAND support (les calorimètres sont hauts !)
1 pipette jaugée 10 mL
1 fiole jaugée 50 mL
1 bécher $\approx 250\text{ mL}$

Au bureau

papier pour essuyer
1 balance à lecture directe
1 thermomètre à mercure de précision (sensibilité $0,1\text{ °C}$; de $\approx 0\text{ °C}$ à 40 °C)
glaçons
solution de HCl à 1 mol.L^{-1} (1 L)
solution de NaOH à 3 mol.L^{-1} (0,5 L)