

Détermination de l'enthalpie de la réaction :  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (calorimétrie)

3 D.1

CAPES :

12-13

Durée : Préparation 25 min  
Manipulation 10 min

Bibliographie :

[M4] [M6]

Prérequis

Savoir :  
effectuer une pesée  
faire une dilution  
relever une température.

Objectifs

Utiliser un calorimètre  
mesurer une enthalpie de réaction.

Thème d'enseignement

- Bilan thermique d'une  
réaction acido-basique totale.

Matériel

3 A+ :

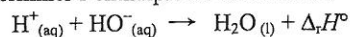
erlen de 150 mL, (HCl, NaOH) 2  
calorimètre, avec système d'agitation et  
bouchon percé, 1  
sonde de température (gamme -20 à 150 °C) ou  
thermomètre de précision ( $\pm 0,1$  °C<sup>1</sup>), 1

Réactifs




HCl<sub>(aq)</sub> à environ 12 mol·L<sup>-1</sup> ~ 20 mL,  
hydroxyde de sodium, NaOH ~ 8 g,  
acide oxalique, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O ~ 7 g,  
phénolphthaléine à 0,1% (alcool).

Principe

Les mesures des températures dans un calorimètre avant et après le mélange de la soude avec l'acide chlorhydrique permettent de déterminer l'enthalpie de la réaction :



Mode opératoire

**a) Préparation de 100 mL de solution à ~ 2 mol·L<sup>-1</sup> de NaOH et étalonnage** Peser au trébuchet 8,0 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis les dissoudre dans 100 mL d'eau distillée, dans un erlen gradué. Pour étalonner la solution, il faudrait préparer une solution d'acide oxalique d'une concentration supérieure à la solubilité de cet acide. Il est donc indispensable d'effectuer un étalonnage par pesée. En adaptant le mode opératoire de la fiche 3 B.1, on étalonne la solution d'hydroxyde de sodium à partir de masses d'acide oxalique dihydraté d'environ exactement 2,400 g, que l'on dissout dans de l'eau distillée. On peut aussi diluer la solution de NaOH au 1/10<sup>e</sup>, avec précision, puis doser la solution obtenue en utilisant une solution étalon à 0,1 mol·L<sup>-1</sup> d'acide oxalique.**b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 2 mol·L<sup>-1</sup> de chlorure d'hydrogène et étalonnage** Verser environ 60 mL d'eau distillée dans un erlen gradué. Ajouter 16 mL (mesurés à l'éprouvette) de solution commerciale de HCl et compléter à 100 mL. Homogénéiser, puis doser 20 mL de cette solution avec la solution à 2 mol·L<sup>-1</sup> d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphthaléine.**c) Réaction acido-basique** Mettre 90 mL d'eau et 10 mL de la solution à 2 mol·L<sup>-1</sup> de chlorure d'hydrogène dans le vase du calorimètre. Noter la température de la solution lorsqu'elle est stable. Ajouter 10 mL de solution 2 mol·L<sup>-1</sup> d'hydroxyde de sodium. Agiter. Attendre à nouveau que la température se stabilise, puis noter la température la plus élevée atteinte par le mélange.<sup>1</sup> Ou mieux, si possible,  $\pm 0,01$  °C.



### Compléments théoriques

La réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude, qui sont totalement dissociés, est une réaction « totale ». La variation d'enthalpie  $\Delta_r H^\circ$  associée à cette réaction « totale » est la quantité de chaleur produite lors de la réaction.

Dans un calorimètre, les pertes thermiques sont, sinon complètement nulles, du moins négligeables. On peut considérer qu'une partie de la chaleur dégagée par la réaction sert à augmenter la température des différents éléments du calorimètre (récipient, thermomètre, agitateur) et définir alors sa *capacité thermique* (ex « valeur en eau du calorimètre »). C'est une constante propre à chaque calorimètre ; elle correspond à la quantité d'eau susceptible d'absorber la même quantité de chaleur que celle absorbée par l'appareil et tous ses accessoires.

$$\Delta Q = m_T c_{H_2O} (T_f - T_i) + n_{H_2O} \Delta_r H^\circ = 0$$

où  $m_T$  (g) est la quantité d'eau totale présente dans le calorimètre après réaction,  $n_{H_2O}$  (mol) la quantité d'eau formée au cours de la réaction et  $c_{H_2O}$ , la capacité thermique (ex « chaleur massique ») de la substance, ici l'eau :  $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  soit  $75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ici on négligera la capacité thermique du calorimètre dans les calculs.

### Détermination de la capacité thermique d'un calorimètre

Pour déterminer la capacité thermique d'un calorimètre, on peut utiliser la réaction de dissolution d'un sel, ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$  ou  $\text{KNO}_3$ ) dont l'enthalpie de dissolution est tabulée.

On met 100 mL d'eau dans le calorimètre et on note la température d'équilibre ; on ajoute alors rapidement 0,1 mole de chlorure d'ammonium, en s'assurant qu'il n'en reste pas sur les parois. On agite et on note la température minimale (cette réaction est endothermique,  $\Delta_r H^\circ = 14,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ou maximale si la réaction est exothermique. En considérant que la dissolution se fait à volume constant, la différence entre les quantités de chaleur attendue et mise en jeu représente la capacité thermique du calorimètre. Avec 5,350 g de chlorure d'ammonium (soit 0,100 mol) et un vase de Dewar de  $500 \text{ cm}^3$ , nous avons relevé au laboratoire de TP des températures  $T_i = 19,0^\circ\text{C}$  et  $T_f = 15,6^\circ\text{C}$ . Le calcul montre que l'incertitude la plus importante concerne l'évaluation de  $(T_f - T_i)$ .

$$Q = -n \Delta_r H^\circ = (m c_{H_2O} + c_{\text{calo}}) (T_f - T_i)$$

d'où l'on tire la valeur :  $c_{\text{calo}} = 14 \pm 1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  pour ce vase de Dewar de  $500 \text{ cm}^3$ . Cette valeur justifie que nous la négligions dans nos calculs.

### Compléments culturels

Le calorimètre est aussi appelé vase de DEWAR, du nom de son inventeur, physicien et chimiste écossais (1842-1923). Il est constitué d'un vase à deux parois, argentées intérieurement<sup>1</sup>, et entre lesquelles on a fait le vide. Au laboratoire, un tel vase est entouré d'une enceinte de bois, le système d'agitation est une tige de téflon sur laquelle sont fixées des ailettes (toujours en téflon) et nous utilisons une sonde de température reliée à un afficheur numérique. Cet ensemble est assez bien isolé puisque la température en fin d'expérience varie de moins de  $2^\circ\text{C}$  en 45 mn.

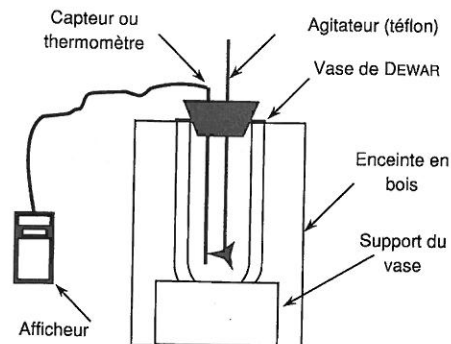


Fig. 3 D.1 : schéma du calorimètre utilisé.

<sup>1</sup> Les parois sont argentées afin de diminuer les pertes par radiation.



ent dissociés, est une réaction  
ale » est la quantité de chaleur

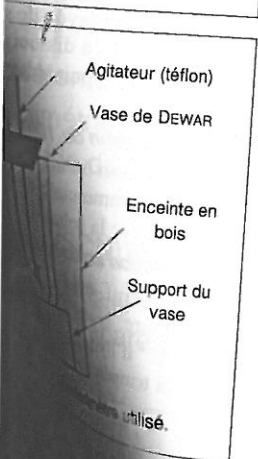
nulles, du moins négligeables.  
éaction sert à augmenter la  
être, agitateur) et définir alors  
e constante propre à chaque  
la même quantité de chaleur

près réaction,  $n_{H_2O}$  (mol) la  
ue (ex « chaleur massique »)  
lignera la capacité thermique

r la réaction de dissolution  
ée.

équilibre ; on ajoute alors  
reste pas sur les parois. On  
s,  $\Delta_r H^\circ = 14,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ou  
solution se fait à volume  
jeu représente la capacité  
0,100 mol) et un vase de  
températures  $T_i = 19,0^\circ\text{C}$  et  
de l'évaluation de  $(T_f - T_i)$ .

cm<sup>3</sup>. Cette valeur justifie



## Mesures

### Étalonnage par pesée

Masse  $m_A$  de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  pesée :  $(2,326 \pm 0,001) \text{ g}$   $(2,385 \pm 0,001) \text{ g}$   $(2,391 \pm 0,001) \text{ g}$

Masse molaire de l'acide étalon :  $M_A = 126,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume  $V_e$  de solution de NaOH :  $(16,6 \pm 0,1) \text{ mL}$   $(17,0 \pm 0,1) \text{ mL}$   $(17,25 \pm 0,1) \text{ mL}$

### Dosage de l'acide chlorhydrique

Volume de la prise d'essai ( $HCl_{aq}$ ) :  $(20,00 \pm 0,06) \text{ mL}$

Volume équivalent moyen :  $(13,4 \pm 0,1) \text{ mL}$

### Calorimétrie

Volume de la prise d'essai d'acide :  $V_1 = (10,00 \pm 0,04) \text{ mL}$

Volume de la prise d'essai de soude :  $V_2 = (10,00 \pm 0,04) \text{ mL}$

Température initiale :  $T_i = (19,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

Température finale :  $T_f = (21,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

## Calculs

### Préliminaires

Titre de la solution d'hydroxyde de sodium : les trois dosages conduisent à trois valeurs de  $C_B$  avec  $C_B = 2 (m_A / M_A V_e) 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dont on fait ensuite la moyenne :  $C_{Bm} = (2,22 \pm 0,01) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Titre  $C_a$  de la solution « d'acide chlorhydrique » :  $C_a = (1,49 \pm 0,02) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

### Enthalpie de la réaction

La concentration la plus faible, ici  $C_a$ , fixe la quantité d'eau formée au cours de la réaction donc :

$$n_{H_2O} = C_a V_a \text{ et } \Delta_r H^\circ = m_T c_{H_2O} (T_f - T_i) / C_a V_a$$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r H^\circ \left[ \frac{2\Delta T}{(T_f - T_i)} + \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_a}{V_a} + \frac{\Delta m}{m} \right]$$

$$\Delta_r H^\circ (19^\circ\text{C}) = (59 \pm 5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec la valeur couramment avancée <sup>1</sup>,  $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Négliger la capacité thermique du calorimètre est tout à fait justifié : on a vu qu'elle est très faible.

<sup>1</sup> Cette enthalpie peut aussi être calculée à partir des enthalpies de formation de :  $H_2O$ ,  $\Delta_f H^\circ(H_2O)_l = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et des ions solvatés,  $H^+_{aq}$ ,  $\Delta_f H^\circ(H^+)_{aq} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $HO^-_{aq}$ ,  $\Delta_f H^\circ(HO^-)_{aq} = -230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [4]. Le calcul donne alors environ  $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , [M30].