

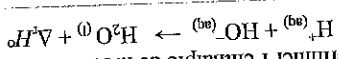
Détermination de l'enthalpie de la réaction : $H^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow H_2O$ (calorimétrie) 3 D.1

CAPES : 12-13
Durée : Préparation 25 min
Manipulation 10 min
Bibliographie : [M4] [M6]

Pré requis : Savoir : effectuer une pesée, faire une dilution, relever une température.
Objectifs : Utiliser un calorimètre pour 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)
- calorimètre, avec système d'agitation et bouchon percé,
- sonde de température (gamme -20 à 150 °C) ou thermomètre de précision ($\pm 0,1$ °C),
Réactifs :
1 HCl(aq) à environ 12 mol.L⁻¹ ~ 20 mL,
1 hydroxyde de sodium, NaOH ~ 8 g,
1 acide oxalique, H₂C₂O₄, 2 H₂O ~ 7 g,
1 phénolphthaleïne 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⁻¹ de NaOH et étalonnage
Peser au trebuchet 8,0 g de soude 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 dihydrate 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^e, avec précision, puis doser la solution obtenue en utilisant une solution étalon à 0,1 mol.L⁻¹ d'acide oxalique.
b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 2 mol.L⁻¹ 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⁻¹ d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphthaleïne.
c) Réaction acido-basique
Mettre 90 mL d'eau et 10 mL de la solution à 2 mol.L⁻¹ 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⁻¹ d'hydroxyde de sodium. Agiter. Attendre à nouveau que la température se stabilise, puis noter la température la plus élevée atteinte par le mélange.

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, (NH_4Cl , LiCl ou 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 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 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 intérieurement¹, 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°C en 45 mn.

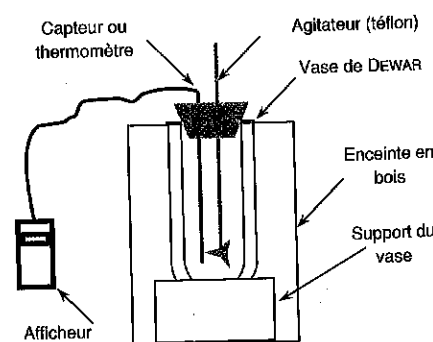


Fig. 3 D.1 : schéma du calorimètre utilisé.

¹ Les parois sont argentées afin de diminuer les pertes par radiation.

Mesures

Étalonnage par pesée

Masse m_A de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 :

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

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

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

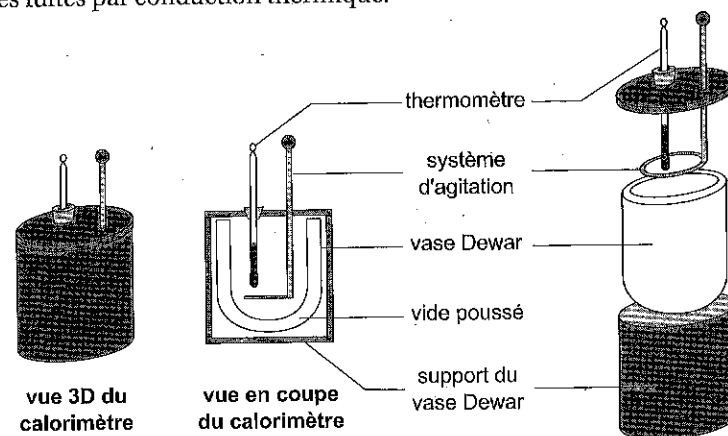
Cette valeur est en bon accord avec la valeur couramment avancée¹, $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Négliger la capacité thermique du calorimètre est tout à fait justifié : on a vu qu'elle est très faible.

¹ Cette enthalpie peut aussi être calculée à partir des enthalpies de formation de : H_2O_l , $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et des ions solvatés, H^+_{aq} , $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+)_{\text{aq}} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et HO^-_{aq} , $\Delta_f H^\circ(\text{HO}^-)_{\text{aq}} = -230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [4]. Le calcul donne alors environ $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, [M30].

Dispositif expérimental

Le vase de Dewar est un récipient dont les parois fragiles risquent d'imploser en cas de contrainte mécanique. Il est donc indispensable de le manipuler délicatement.

Un calorimètre est constitué d'un **vase de Dewar** surmonté d'un couvercle. Il dispose de **parois de verre argentées** de sorte à limiter les pertes thermiques par rayonnement. L'intérieur des parois est sous **vide poussé** afin de minimiser les fuites par conduction thermique.



Mise en œuvre pratique

Détermination de la capacité thermique C_{Calo} par la méthode des mélanges

1. Peser le calorimètre et ses accessoires.
2. Ajouter de l'eau à température ambiante. Peser à nouveau tout le dispositif pour déterminer la masse m_{froid} d'eau introduite. Mesurer la température T_{froid} à l'équilibre thermique.
3. Chauffer de l'eau à environ 50 °C. Mesurer précisément la température T_{chaud} puis introduire ce volume d'eau chaude dans le calorimètre.
4. Fermer le calorimètre et agiter. Relever régulièrement la température et noter la valeur T_m à l'équilibre thermique.
5. Peser à nouveau tout le dispositif pour déterminer la masse m_{chaud} d'eau introduite.

Mesure de la variation de température lors de la réaction chimique

1. Placer une olive aimantée dans le calorimètre et disposer ce dernier sur un agitateur magnétique.
2. Introduire un premier réactif (éventuellement en solution dans un solvant) dans le calorimètre. Attendre que l'équilibre thermique soit atteint et mesurer la température T_1 .
3. Introduire le second réactif, refermer le calorimètre et agiter.
4. Relever la température T_2 atteinte par le système à l'état final.

Le dispositif d'agitation manuelle peut également être utilisé si l'agitation magnétique est inadaptée.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Détermination de C_{Calo}

La capacité thermique d'un calorimètre de volume 1 L a été déterminée à l'aide de la méthode des mélanges. Une masse $m_{\text{froid}} = 55,06$ g d'eau froide a été introduite dans le calorimètre; la température d'équilibre $T_{\text{froid}} = 19,0$ °C a été mesurée. Une masse $m_{\text{chaud}} = 57,93$ g à la température $T_{\text{chaud}} = 43,5$ °C a ensuite été ajoutée. Une fois l'équilibre thermique atteint, la température $T_m = 29,8$ °C a été relevée.

La capacité thermique du calorimètre C_{Calo} vaut donc :

$$C_{\text{Calo}} = 4,18 \left(55,06 + 57,93 \frac{29,8 - 43,5}{29,8 - 19,0} \right) = 77,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Détermination d'une enthalpie standard de réaction

On cherche à déterminer expérimentalement l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'oxydoréduction suivante :



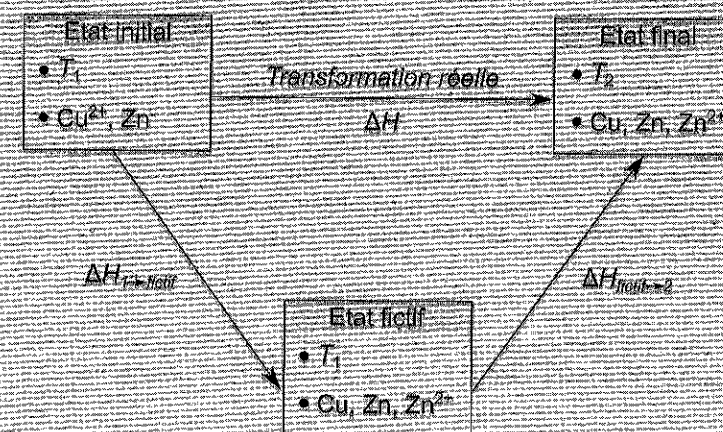
Un volume $V_0 = 100$ mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol \cdot L $^{-1}$ est placé dans un calorimètre. On mesure la température $T_1 = 20,3$ °C à l'équilibre thermique. 2,63 g de zinc en poudre sont alors introduits et on note la valeur maximale $T_2 = 24,0$ °C atteinte par le système.

Exploitation des résultats

Compte tenu de la différence des potentiels standard des couples mis en jeu, cette transformation est considérée comme quantitative. Le zinc étant introduit en excès, le tableau d'avancement suivant est obtenu :

	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	$= \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$
Etat initial	$c_0 V_0$	$n(\text{Zn}_{(\text{s})})$	0
Etat final	0	$n(\text{Zn}_{(\text{s})}) - c_0 V_0$	$c_0 V_0$

L'avancement final de la réaction vaut donc $\xi = c_0 V_0$. Les calculs de variation d'enthalpie du système sont effectués à l'aide du schéma ci-dessous :



L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{(C_{\text{Calo}} + C_{\text{sol}} + C_{\text{Cu}} + C_{\text{Zn}})(T_2 - T_1)}{c_0 V_0}$$

avec C_{sol} la capacité thermique de la solution et C_{Cu} et C_{Zn} les capacités thermiques des solides qui s'expriment selon :

$$C_{\text{sol}} = m(\text{sol}) c_{\text{p,mas}}(\text{sol})$$

$$C_{\text{Cu}} = m(\text{Cu}) c_{\text{p,mas}}(\text{Cu})$$

$$C_{\text{Zn}} = m(\text{Zn}) c_{\text{p,mas}}(\text{Zn})$$

Les capacités thermiques associées aux solides ($C_{\text{Cu}} = 0,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_{\text{Zn}} = 0,25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) sont négligées devant celle de la solution ($C_{\text{sol}} =$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) V_0 c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1 \times 100 \times 4,18 = 418 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

On obtient finalement :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{(C_{\text{Calo}} + C_{\text{sol}})(T_2 - T_1)}{c_0 V_0}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{(77 + 418)(24,6 - 20,3)}{1,05 \cdot 10^{-2}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur expérimentale est proche de celle tabulée : $\Delta_r H^\circ = -218,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec un écart relatif de 3%.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Existe-t-il une autre méthode pour déterminer la capacité thermique d'un calorimètre ?

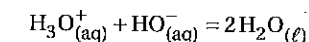
La valeur de la capacité thermique d'un calorimètre peut être mesurée par une **méthode électrique**. Le calorimètre contient une masse d'eau donnée m_{eau} à la température d'équilibre T_1 . Une résistance électrique de valeur R est plongée dans l'eau. Le passage d'un courant d'intensité i dans la résistance pendant un temps donné Δt apporte au système (eau + calorimètre) une énergie électrique qui permet d'augmenter la température du système d'une valeur ΔT . Si l'on suppose que l'énergie électrique est intégralement transférée au système, le bilan énergétique s'écrit :

$$(m_{\text{eau}} c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}) \Delta T = R i^2 \Delta t$$

On peut ainsi déduire la valeur de la capacité thermique du calorimètre, C_{Calo} , à partir de la mesure de la variation de température du système ΔT .

Peut-on effectuer un titrage à l'aide d'un calorimètre ?

Si lors d'un titrage volumétrique, la réaction de titrage est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) : le milieu réactionnel va s'échauffer. Par exemple, considérons le titrage d'un volume V_0 d'un acide fort de concentration c_0 par une base forte de concentration c_{titrant} modélisée par l'équation de réaction suivante :



Si la réaction s'effectue dans un calorimètre, on considère que l'énergie thermique de la réaction de titrage est intégralement transférée à la solution qui s'échauffe d'une valeur $\Delta T = T - T_1$. Le bilan enthalpique s'écrit :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} = 0$$

avec :

$$- \Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}} ;$$

$$- \Delta H_{\text{échauffement}} = (m_{\text{solution}} c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}})(T - T_1).$$

La somme de ces deux termes conduit à l'expression :

$$\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}} + (m_{\text{solution}} c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}})(T - T_1) = 0$$

La température s'exprime selon :

$$T = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}}}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})(V_0 + V_{\text{versé}}) c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}}$$

En choisissant le volume titré V_0 bien supérieur au volume de solution titrante $V_{\text{versé}}$ ($c_0 \ll c_{\text{titrant}}$), l'expression de la température devient :

$$T = T_1 - \frac{\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}}}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) V_0 c_{\text{p,mas}}(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}} V_{\text{versé}}$$

Pour $V_{\text{versé}}$ compris en 0 et le volume équivalent, la température est une fonction affine de $V_{\text{versé}}$ en supposant $\Delta_r H^\circ$ et les capacités thermiques indépendantes de la température sur le domaine considéré. Au-delà du volume équivalent, la température varie seulement du fait du mélange de deux solutions de températures différentes.

On donne l'allure de la courbe $T = f(V_{\text{versé}})$ correspondant au titrage de $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une soude de concentration $c_{\text{titrant}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

