

## **TP N°11**

# Mesures calorimétriques

Ce document rassemble plusieurs mesures qui vont faire l'objet de quatre séances de travaux pratiques. La quasi totalité de ces manipulations utilisent l'ordinateur comme outil d'acquisition de données par l'intermédiaire de l'interface Orphy-G.T.I.

Le capteur est une sonde de température Pt 100 **fonctionnant entre 0 et 50°C**.

Avant de procéder aux mesures calorimétriques proprement dites, on devra effectuer l'étalonnage de cette sonde de façon à ce que l'affichage sur l'écran se fasse directement en température (et non en tension).

### LISTE DES DIFFÉRENTES MANIPULATIONS PROPOSÉES :

1. CAPACITÉ THERMIQUE D'UN VASE CALORIMÉTRIQUE	
méthode des mélanges : .....	p. 52
2. CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE D'UN SOLIDE	
méthode des mélanges : .....	p. 54
3. CAPACITÉ THERMIQUE D'UN VASE CALORIMÉTRIQUE	
méthode électrique : .....	p. 56
4. CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE D'UN LIQUIDE	
méthode électrique : .....	p. 58
5. CHALEUR LATENTE DE FUSION DE LA GLACE	
méthode des mélanges : .....	p. 59
6. CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE L'EAU	
méthode des mélanges : .....	p. 61
7. ENTHALPIE DE DISSOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE DANS L'EAU	
méthode des mélanges : .....	p. 63
8. ENTHALPIE DE RÉACTIONS ACIDE-BASE	
méthode des mélanges : .....	p. 65
9. ENTHALPIE DE LA RÉACTION DU ZINC SUR LE SULFATE DE CUIVRE	
méthode des mélanges .....	p. 67
10. ENTHALPIES DE RÉACTIONS ACIDE-BASE	
dosages calorimétriques .....	p. 69

## - MANIPULATION N°1 -

# CAPACITÉ THERMIQUE D'UN VASE CALORIMÉTRIQUE PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

## 1. PRINCIPE

Pour que la mesure de la capacité thermique d'un vase calorimétrique ait un sens, elle doit être effectuée exactement dans les conditions où ce même vase sera ensuite utilisé pour des mesures de quantités de chaleur :

- mêmes accessoires, sonde thermométrique et agitateur ;
- et surtout rempli d'eau jusqu'au même niveau, de façon à mettre en jeu la même surface de paroi.

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

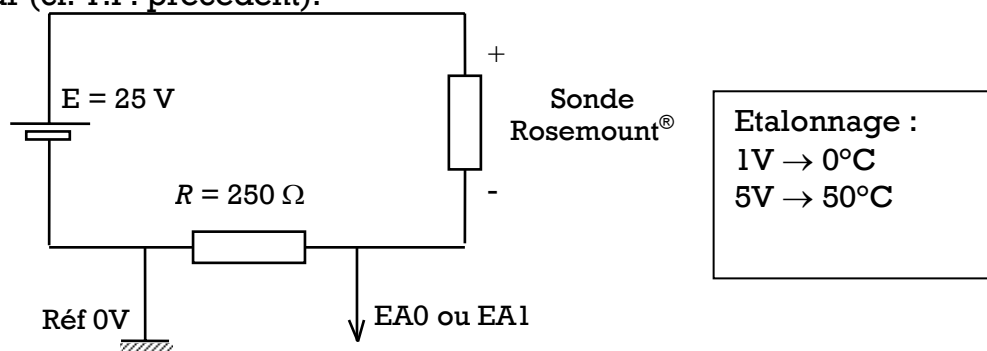
masse d'eau chaude initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse d'eau froide que l'on introduira dans le calorimètre	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température initiale de l'eau froide	$\theta_b =$		$u(\theta_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	
capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		

- ☞ Écrire l'équation calorimétrique, en considérant le dispositif comme adiabatique.
- ☞ En déduire l'expression littérale de  $C$ , capacité thermique du calorimètre.

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

- ☞ Introduire une masse de 200 g d'eau chaude dans le calorimètre.
- ☞ Mettre en place la sonde de température et réaliser le montage du circuit électrique du capteur (cf. T.P. précédent).



- ☞ Préparer 300 g d'eau froide dans un Becher. On relèvera sa température à l'aide de la sonde que l'on introduira ensuite dans le calorimètre contenant l'eau chaude.

### 2.2. Acquisition de données

- ☞ L'acquisition se fait *en fonction du temps* : on programmera une durée d'acquisition de quatre minutes.
- ☞ S'assurer que la température initiale du calorimètre affichée est stable.
- ☞ Commencer l'acquisition.

- ☞ Au bout d'environ 1 à 2 minutes, verser l'eau froide dans le calorimètre, sans oublier de noter sa température  $\theta_b$ .
- ☞ Quand l'acquisition est terminée, basculer les données du logiciel d'acquisition vers le logiciel de traitement puis enregistrer ces données (TP\_11\_manip\_1.rw3 par exemple).

### 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

#### 3.1. Graphe des résultats

- ☞ Tracer la courbe de variation de la température en fonction du temps:  $\theta = f(t)$
- ☞ Sur ce graphe, relever les valeurs  $\theta_a$  de la température initiale du calorimètre et  $\theta_f$  sa température finale. Le curseur « données » de l'écran graphique du logiciel RegWin permet de pointer convenablement ces valeurs.

#### 3.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer numériquement la capacité thermique  $C$  du calorimètre.

#### 3.3. Précision de la mesure

##### **Rôle de la balance :**

- ☞ Apprécier la précision obtenue sur chacune des deux masses  $m_a$  et  $m_b$  compte tenu de la sensibilité de la balance utilisée.

##### **Rôle de l'interface :**

La précision avec laquelle l'interface GTI effectue la conversion de la tension analogique d'entrée est 1 %, le pas de conversion (ou résolution du convertisseur) est ici négligeable.

- ☞ En déduire l'incertitude avec laquelle sont déterminées les différences  $(\theta_f - \theta_a)$  et  $(\theta_b - \theta_f)$ .

##### **L'incertitude sur la mesure de $C$ ?**

- ☞ Quel est le facteur qui limite la précision sur la mesure de la capacité thermique  $C$  ?
- ☞ La valeur adoptée pour  $c_{\text{eau}}$  ne comporte-t-elle pas trop de chiffres ?
- ☞ Évaluer l'incertitude  $u(C)$  sur la mesure.
- ☞ Était-il justifié de considérer le dispositif comme adiabatique ?

- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

## MANIPULATION N°2

# CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE D'UN SOLIDE PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

## 1. PRINCIPE

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre (cf. manipulation 1)	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
masse d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse du solide	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température initiale du solide chauffé	$\theta_b =$		$u(\theta_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	

✎ Écrire l'équation calorimétrique, en considérant le dispositif adiabatique.

✎ En déduire l'expression littérale de la capacité thermique massique  $c$  du solide.

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

Le vase calorimétrique doit être en aluminium.

✎ Introduire 350 g d'eau froide dans le calorimètre de capacité thermique  $C$  déjà mesurée.

✎ Mettre en place la sonde de température et réaliser le circuit électrique du capteur.

✎ Noter la nature du solide étudié (aluminium, cuivre ou fer)

✎ Peser sur une balance au décigramme et noter sa masse.

✎ Le suspendre dans un Becher contenant de l'eau portée à ébullition.

✎ Maintenir ainsi le solide dans l'eau bouillante pendant environ dix minutes. On pourra alors considérer qu'il a atteint la température d'ébullition de l'eau.

### 2.2. Acquisition des données

L'acquisition sera faite *en fonction du temps*. On programmera une durée d'acquisition de quatre minutes.

✎ Commencer l'acquisition.

✎ S'assurer que la température initiale affichée à l'écran est stable.

✎ Au bout de 1 à 2 minutes, introduire rapidement le solide dans le calorimètre.

✎ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer votre travail.

### 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

#### 3.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.
- ☞ Relever les valeurs de la température initiale  $\theta_a$  et de la température finale  $\theta_f$ .

#### 3.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer numériquement la capacité thermique massique  $c$  du solide étudié.

#### 3.3. Conclusion

- ☞ Apprécier la précision de la mesure, en vous inspirant du travail effectué pour la manipulation 1.
- ☞ Rechercher dans des tables (Handbook, base de données internet...) la valeur attendue.
- ☞ Comparer cette valeur avec votre résultat expérimental.
  
- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

## MANIPULATION N°3

CAPACITÉ THERMIQUE D'UN VASE CALORIMÉTRIQUE  
PAR LA MÉTHODE ÉLECTRIQUE

## 1. PRINCIPE

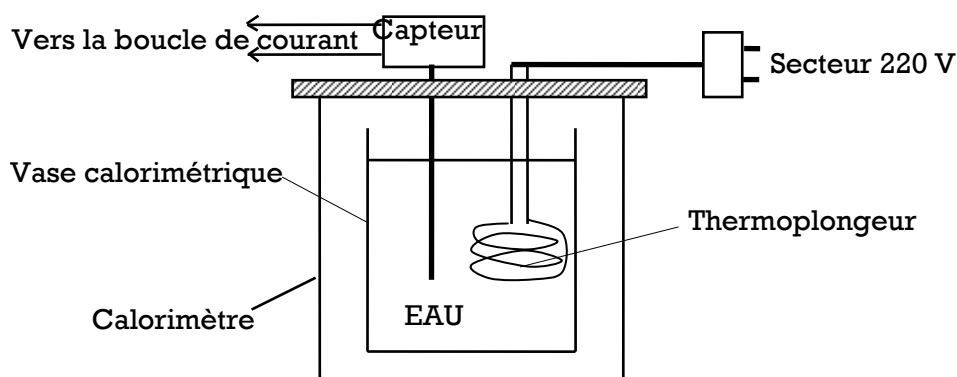
Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
masse d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	
puissance du thermoplongeur (résistance électrique) utilisée pour le chauffage	$P =$		$u(P) =$	
durée du chauffage	$t =$		$u(t) =$	

☞ En admettant que le système est adiabatique, écrire l'équation calorimétrique.

☞ En déduire l'expression littérale de la capacité thermique du calorimètre.

## 2. MONTAGE



## 3. MODE OPÉRATOIRE

## 3.1. Préparation de la mesure

Le calorimètre comporte un vase en aluminium. Son couvercle est équipé pour maintenir une résistance électrique de chauffage (thermoplongeur) de puissance nominale  $P \approx 350 \text{ W}$ .

☞ Mesurer au multimètre  $R$  et, grâce à la notice calculer  $u(R)$ .☞ Mesurer au multimètre  $U$  et, grâce à la notice calculer  $u(U)$ .☞ En déduire  $P$  et  $u(P)$ .☞ Introduire  $m_a = 500 \text{ g}$  d'eau froide dans le calorimètre.

☞ Mettre en place la sonde de température et réaliser le circuit électrique du capteur.

**Attention :** Ne jamais mettre la résistance sous tension tant qu'elle ne plonge pas dans le liquide.

### 3.2. Acquisition de données

L'acquisition se fait en *fonction du temps*. On programmera une durée de *huit* minutes.

- ☞ S'assurer que la température initiale affichée à l'écran est stable.
- ☞ Commencer l'acquisition.
- ☞ Au bout de 1 à 2 minutes mettre la résistance chauffante sous tension et déclencher le chronomètre en même temps.

Surveiller la température affichée à l'écran et la position du point représentatif de la mesure.  $\theta$  ne doit jamais atteindre  $50^{\circ}\text{C}$  (le point ne doit jamais monter jusqu' en haut de l'écran). Si, par mégarde, on atteignait cette température, l'acquisition perdrait toute sa signification : la sonde ne répondant que jusqu'à  $50^{\circ}\text{C}$ .

- ☞ Lorsque la température atteint  $40$  à  $45^{\circ}\text{C}$  :
  - débrancher l'alimentation du thermoplongeur et arrêter le chronomètre en même temps.
  - noter la durée  $t$  qu'il indique : c'est la durée du chauffage. C'est donc le temps pendant lequel la puissance  $P$  a été fournie au système.
  - laisser se poursuivre l'acquisition encore environ deux minutes.
- ☞ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer vos données.

## 4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

### 4.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.
- ☞ Montrer que l'on peut y distinguer trois étapes et les commenter.
- ☞ Chercher la droite de régression pour la portion de courbe qui correspond au chauffage de l'eau par le thermoplongeur sous tension.

Soit  $a$  son coefficient directeur (ou pente) : 
$$a = \frac{\text{variation de température}}{\text{durée de chauffage}} = \frac{d\theta}{dt}$$

### 4.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer la capacité thermique du vase calorimétrique.

L'équation calorimétrique laisse prévoir une relation linéaire entre le temps de chauffage  $t$  et la variation de température ( $\theta_f - \theta_a$ ).

Vérifier si : 
$$\frac{t}{(\theta_f - \theta_a)} = \frac{1}{a}$$

- ☞ La linéarité attendue est-elle vérifiée ?
- ☞ Évaluer l'écart éventuel en pourcentage.
- ☞ En faisant apparaître le coefficient  $a$  dans l'équation calorimétrique, montrer que l'on aurait pu se contenter de déterminer  $a$  et éviter de mesurer le temps de chauffage  $t$  ?

### 4.3. Conclusion

- ☞ Quel est le facteur expérimental qui limite la précision obtenue pour cette mesure (voir partie I).
- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**



## MANIPULATION N°4

CAPACITÉ THERMIQUE MASSIQUE D'UN LIQUIDE PAR LA: MÉTHODE ÉLECTRIQUE
--

## 1. PRINCIPE

En remplaçant l'eau par le liquide étudié (huile de table), de capacité thermique massique  $c$ , écrire l'équation calorimétrique.

## 2. MONTAGE

- ☞ Effectuer le même montage que dans la manipulation précédente.

## 3. MODE OPÉRATOIRE

- ☞ Procéder comme dans le cas de l'eau en la remplaçant par 450 g d'huile froide.
- ☞ Travailler avec le même thermoplongeur que pour la manipulation 3.

## 4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

- ☞ Effectuer le même travail que précédemment en arrêtant le chauffage à 30°C.
- ☞ Comparer les pentes obtenues pour les deux expériences.
- ☞ Quelle différence remarque-t-on entre les courbes obtenues avec l'eau dans la manipulation 3 et avec l'huile ? Pourquoi cette différence ?
- ☞ Envisager des conséquences pratiques : l'eau et l'huile sont-ils des fluides caloporteurs de qualité équivalente ?
- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

MANIPULATION N°5

CHALEUR LATENTE DE FUSION DE LA GLACE  
PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

## 1. PRINCIPE

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
masse d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse de glace introduite dans le calorimètre à 0°C	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	
durée du chauffage	$t =$		$u(t) =$	

- ☞ En admettant que le dispositif est adiabatique, on écrira l'équation calorimétrique.
- ☞ En déduire l'expression littérale de la chaleur latente de fusion de la glace  $L_{\text{fus}}$ .

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

- ☞ Dans le calorimètre de capacité thermique  $C$  déjà mesurée, introduire 400 g d'eau, à température d'environ 15°C supérieure à la température ambiante.
- ☞ Peser le vase intérieur du calorimètre.
- ☞ Mettre en place la sonde de température et réaliser le circuit électrique du capteur.
- ☞ Dans un becher, placer environ 130 g de glaçons avec un peu d'eau.
- ☞ Attendre que la température se stabilise. Notez que, quelque soit l'indication stable du thermomètre, la température est 0°C car il y a équilibre liquide-solide de l'eau.

### 2.2. Acquisition de données

L'acquisition se fait en fonction du temps sur une durée de dix minutes.

- ☞ S'assurer que la température initiale affichée à l'écran est stable.
  - ☞ Commencer l'acquisition.
  - ☞ Au bout de 1 à 2 minutes, introduire les glaçons (à 0°C) que l'on aura rapidement essuyés avec du papier Joseph.
  - ☞ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer votre travail.
- a. Mesure de la masse  $m_b$  de glace introduite
- ☞ Repeser le vase intérieur du calorimètre.
  - ☞ Par différence avec la valeur de la masse initiale, calculer la valeur de la masse  $m_b$  de glace réellement introduite.

### 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

#### 3.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.

#### 3.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer *la chaleur latente de fusion* de la glace  $L_f$ .
- ☞ Compte tenu de la baisse de température obtenue et des conditions de pesée, apprécier la précision que l'on peut attendre sur cette mesure.

#### 3.3. Conclusion

- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

## MANIPULATION N°6

# CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE L'EAU PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

## 1. PRINCIPE

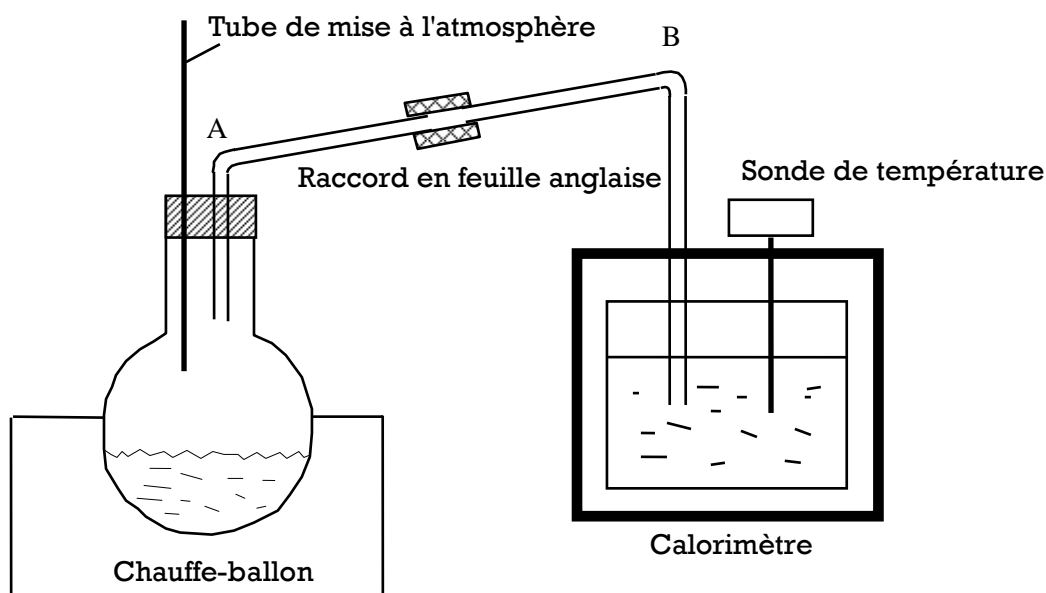
C'est en fait la chaleur de liquéfaction de l'eau que l'on mesurera ici. De la vapeur, générée dans une "chaudière" est reçue dans le calorimètre contenant de l'eau froide et vient s'y liquéfier.

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
masse d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse de vapeur introduite dans le calorimètre à 0°C	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	
durée du chauffage	$t =$		$u(t) =$	

- ☞ Écrire l'équation calorimétrique en admettant que la transformation est adiabatique.
- ☞ En déduire l'expression littérale de la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

## 2. MONTAGE



AB doit être incliné vers la chaudière !

### 3. MODE OPÉRATOIRE

#### 3.1. Préparation de la mesure

- ☞ Introduire 400 g d'eau froide dans le calorimètre de capacité thermique  $C$  déjà mesurée.
- ☞ Peser le vase intérieur du calorimètre.
- ☞ Mettre en place la sonde de température et réaliser le circuit électrique du capteur.
- ☞ Dans le ballon qui servira de chaudière, placer de l'eau et quelques grains de ponce sulfurique ou Carborundum.
- ☞ Relier en C les deux parties du montage par un petit morceau de feuille anglaise qui pourra être rapidement coupé.
- ☞ S'assurer que la branche AB est inclinée vers la chaudière de façon que l'eau qui se condensera dans ce tube non isolé thermiquement ne puisse pas couler dans le calorimètre.
- ☞ Mettre en marche le chauffe ballon pour obtenir une vive ébullition.

#### 3.2. Acquisition de données

- ☞ L'acquisition se fait en fonction du temps sur une durée de dix minutes.
- ☞ Commencer l'acquisition lorsque l'eau arrive à ébullition dans le ballon.
- ☞ Surveiller la température affichée à l'écran et la position du point représentatif :  $\theta$  ne doit pas atteindre  $50^{\circ}\text{C}$  et le point ne doit pas arriver en haut de l'écran, sinon l'acquisition perdrait toute signification.
- ☞ Deux minutes avant la fin de l'acquisition (ou plus tôt si la température a déjà atteint  $45^{\circ}\text{C}$  environ), couper le raccord en feuille anglaise pour arrêter l'arrivée de vapeur dans le calorimètre.
- ☞ Éteindre alors le chauffe ballon. (Cet ordre est important si l'on ne veut pas avoir de retour d'eau du calorimètre vers le ballon).
- ☞ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer votre travail.

a. Mesure de la masse  $m_b$  de vapeur :

- ☞ Repeser le vase intérieur du calorimètre.
- ☞ Par différence avec la valeur initiale, déduire la masse de vapeur qui s'est liquéfiée dans le calorimètre.

### 4. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

#### 4.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.

#### 4.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer la chaleur latente de vaporisation,  $L_v$ .
- ☞ Apprécier la précision sur cette mesure.

#### 4.3. Conclusion

- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

**ENTHALPIE DE DISSOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE DANS L'EAU PAR  
LA MÉTHODE DES MÉLANGES**

## 1. PRINCIPE

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de l'eau	$c_{\text{eau}} =$	$4,186.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$		
masse d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
la masse du solide ionique introduite	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	

- ☞ Écrire l'équation calorimétrique en admettant que la transformation est adiabatique où l'enthalpie de la réaction est notée  $\Delta_r H$ .
- ☞ En déduire l'expression littérale de l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$ .

*Remarque :* La dissolution étant très rapide, on ne tiendra pas compte de la chaleur correspondant à la variation de température du sel solide.

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

**Le vase calorimétrique doit être en Pyrex.**

Le solide ionique étudié est le chlorure d'ammonium.

- ☞ Introduire 400 g d'eau froide dans le calorimètre de capacité thermique  $C$  déterminée.
- ☞ Mettre en place la sonde de température et son circuit électrique d'acquisition.
- ☞ Peser, sur une balance au décigramme, une masse  $m_b$  de solide ionique de l'ordre de 40 g.

### 2.2. Acquisition des données

- ☞ Prévoir une acquisition de 6 minutes.
- ☞ S'assurer de la stabilité relative de la température.
- ☞ Commencer l'acquisition.
- ☞ Introduira le sel au bout de deux minutes environ.
- ☞ A la fin de l'acquisition, penser à sauvegarder votre travail.

## 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

### 3.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.

### 3.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer la quantité de chaleur  $\Delta_r H$ .

- ☞ En déduire l'enthalpie **molaire** de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau.
- ☞ Si l'on note  $M_{\text{sel}}$  la masse molaire du solide ionique étudié, l'enthalpie molaire de dissolution du sel sera donnée par :  $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{n}$  avec  $n = \frac{m_b}{M_{\text{sel}}}$  et  $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- ☞ Apprécier la précision sur cette mesure.

### 3.3. Conclusion

- ☞ Que peut-on dire de la dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau ?
- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**

## ENTHALPIE DE RÉACTIONS ACIDE-BASE PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

*Avertissement : Ce T.P. n'est vraiment intéressant que si l'on étudie les deux acides ! Vous devez donc étudier les deux acides.*

### 1. PRINCIPE

Le calorimètre contient au départ la solution acide. On y ajoute une quantité de solution basique en léger excès.

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre (pyrex)	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de la solution acide	$c_a =$		$u(c_a) =$	
masse d'acide initialement présente dans le calorimètre	$m_a =$		$u(m_a) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
la masse de la solution basique introduite	$m_b =$		$u(m_b) =$	
capacité thermique massique de la solution basique	$c_b =$		$u(c_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	

☞ Écrire l'équation bilan de la réaction.

☞ Écrire l'équation calorimétrique en admettant que la transformation est adiabatique.

☞ En déduire l'expression littérale de l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$ .

Si l'on note  $n_a$  la quantité d'acide mise en jeu dans la réaction, l'enthalpie molaire de la

réaction acide-base est donnée par :  $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{n_a}$

*Remarque :* Pour que la mesure ait un sens, il faut que les solutions soient suffisamment diluées pour que lors de leur mélange, les phénomènes de dilution ne mettent pas en jeu des énergies non négligeables devant l'enthalpie de réaction que l'on cherche à étudier.

### 4. MODE OPÉRATOIRE

#### 4.1. Préparation de la mesure

***Le vase calorimétrique doit être en Pyrex.***

<b>Acide chlorhydrique sur hydroxyde de sodium</b>	<b>Acide orthophosphorique sur hydroxyde de sodium</b>
☞ Introduire 240 g d'acide chlorhydrique de concentration molaire 2 mol/L dans le calorimètre dont on a déterminé la capacité thermique $C$ .	☞ Introduire 110 g de solution d'acide orthophosphorique de concentration molaire 1 mol/L dans le calorimètre dont on a déterminé la capacité thermique $C$ .

☞ Mettre en place la sonde de température et son circuit électrique d'acquisition.



☞ Préparer :

Acide chlorhydrique sur hydroxyde de sodium	Acide orthophosphorique sur hydroxyde de sodium
☞ 260 g de solution de soude 2mol/L.	☞ 360 g de solution de soude 1 mol/L

☞ Mesurer au densimètre les densités  $d_a$  et  $d_b$  de chacune des deux solutions.

#### 4.2. Acquisition des données

- ☞ Programmer une durée d'acquisition de 4 minutes.
- ☞ S'assurer de la stabilité relative de la température.
- ☞ Commencer l'acquisition.
- ☞ Introduire la soude au bout de 1 à 2 minutes.
- ☞ A la fin de l'acquisition, enregistrer votre travail.

### 5. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

#### 5.1. Graphe

☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.

#### 5.2. Calculs

☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer la quantité de chaleur  $\Delta_r H$ . mise en jeu dans cette réaction.

Pour cela, on pourra assimiler les capacités thermiques des solutions utilisées à celles de l'eau :

$$c_1 \approx c_2 \approx c_{\text{eau}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{eau}} = 4,186 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

☞ Calculer les quantités de matière utilisées en utilisant les relations :

$$n = c V \quad \text{où} \quad V = \frac{m}{\rho_{\text{eau}} \cdot d}$$

☞ Vérifier que l'on a bien excès de soude :

Acide chlorhydrique sur hydroxyde de sodium	Acide orthophosphorique sur hydroxyde de sodium
$n_b > n_a$	$n_b > 3 \times n_a$

☞ Calculer alors l'enthalpie molaire des réactions.

#### 5.3. Conclusion

- ☞ Comparer les résultats obtenus pour les deux acides étudiés.
- ☞ Que peut-on en conclure ?

# ENTHALPIE DE LA RÉACTION DU ZINC SUR LE SULFATE DE CUIVRE PAR LA MÉTHODE DES MÉLANGES

## 1. PRINCIPE

Le calorimètre contenant une solution de sulfate de cuivre, on y introduit une quantité connue de poudre de zinc.

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre (pyrex)	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de la solution	$c_A =$		$u(c_A) =$	
masse de la solution de sulfate de cuivre présente dans le calorimètre	$m_A =$		$u(m_A) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse de zinc que l'on introduit	$m_b =$		$u(m_b) =$	
capacité thermique massique des deux métaux zinc et cuivre : $c_{Zn} \approx c_{Cu} \approx 392 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$c_b =$		$u(c_b) =$	
température initiale du zinc	$\theta_b =$		$u(\theta_b) =$	
température finale "stabilisée" du système	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	

☞ Écrire l'équation bilan de la réaction.

☞ Écrire l'équation calorimétrique en admettant que la transformation est adiabatique et en notant  $\Delta_r H$  l'enthalpie de la réaction.

*Remarque :* Dans cette relation, on pourra faire l'approximation que la masse de cuivre formé est peut différente de la masse de zinc qui réagit.

A cela, on peut apporter deux arguments :

- ☐ Leurs masses molaires voisines ( $M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{Zn} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- ☐ La réaction se fait mole pour mole.

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

**Le vase calorimétrique doit être en Pyrex.**

☞ Introduire 500 g d'une solution de sulfate de cuivre de concentration molaire  $c_M = 0,2 \text{ mol/L}$  dans le calorimètre dont on a déterminé la capacité thermique  $C$ .

☞ Mettre en place la sonde de température et son circuit électrique d'acquisition.

☞ Pesez une masse  $m_b$ , de zinc en poudre, de l'ordre de 4 à 5 g. Effectuer la pesée au décigramme près.

☞ Mesurer au densimètre la densité  $d$  de la solution de sulfate de cuivre.

☞ Relever la température ambiante  $\theta_{amb}$ .

## 2.2. Acquisition des données

- ☞ programmer une durée d'acquisition de **15 minutes**.
- ☞ S'assurer de la stabilité relative de la température
- ☞ Commencer l'acquisition
- ☞ Introduire **progressivement** le zinc au bout de 1 à 2 minutes.
- ☞ A la fin de l'acquisition, penser à enregistrer votre travail.

## 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

### 3.1. Graphe

- ☞ Tracer la courbe de la température en fonction du temps.

### 3.2. Calculs

- ☞ A partir de l'équation calorimétrique, calculer l'enthalpie de la réaction  $\Delta_r H$ .

On pourra assimiler la capacité thermique de la solution à celle de l'eau

$$c_a \approx c_{\text{eau}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{eau}} = 4,186 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

- ☞ Calculer alors l'enthalpie **molaire** de la réaction :

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{n}$$

- ☞ Quelle quantité de matière  $n$  faut-il utiliser ?

### 3.3. Conclusion

- ☞ **Exprimer le résultat final de votre mesure.**
- ☞ La valeur de  $\Delta_r H_m$  fournie par des tables est de  $-211,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- ☞ Comparer la avec votre résultat. Qu'observe-t-on ?
- ☞ Quelle peut en être la cause expérimentale ?

## ENTHALPIES DE RÉACTIONS ACIDE-BASE : DOSAGES CALORIMÉTRIQUES

Dans ce TP on utilise une méthode calorimétrique<sup>7</sup> pour doser une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'acide orthophosphorique par une solution d'hydroxyde de sodium.

Vous traiterez donc les deux acides successivement.

### 1. PRINCIPE

Le calorimètre contient la prise d'essai  $E$  de solution acide additionnée d'eau. On verse progressivement la solution basique par fractions égales et on relève la température  $\theta$  après chaque addition jusqu'à ce que la température soit parfaitement stable.

Si  $\theta_a$  représente la température initiale, chaque écart de température ( $\theta - \theta_a$ ) est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée par la réaction de la base sur l'acide, donc à l'enthalpie de la réaction.

Données expérimentales à relever pendant l'expérience :

capacité thermique du calorimètre (pyrex)	$C =$		$u(C) =$	
capacité thermique massique de la solution présente dans le calorimètre	$c =$		$u(c) =$	
masse de la solution d'acide et d'eau initialement présente dans le calorimètre	$m_A =$		$u(m_A) =$	
température initiale "stabilisée"	$\theta_a =$		$u(\theta_a) =$	
masse de solution de soude versée	$m_b =$		$u(m_b) =$	
température atteinte et "stabilisée" lorsque l'on a versé $m_b$	$\theta_f =$		$u(\theta_f) =$	

☞ Écrire l'équation bilan de la réaction.

☞ Écrire l'équation calorimétrique en admettant que la transformation est adiabatique.

☞ En déduire l'expression littérale de l'enthalpie de la réaction  $\Delta_r H$ .

<sup>7</sup> : En tant que méthode de dosage, la méthode calorimétrique est rarement pratiquée. En effet, les méthodes pH-métriques et conductimétriques permettent plus facilement d'effectuer des titrages. Cependant, la méthode calorimétrique présente l'intérêt de permettre, non seulement la mise en évidence, mais aussi le dosage de fonctions acides très faibles quand la pH-métrie est limitée dans ce domaine et la conductimétrie parfois possible.

## 2. MODE OPÉRATOIRE

### 2.1. Préparation de la mesure

**Le vase calorimétrique doit être en Pyrex.**

Acide chlorhydrique	Acide orthophosphorique
<ul style="list-style-type: none"> <li>☞ Introduire la prise d'essai <math>E = 100 \text{ cm}^3</math> de solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire <math>c_a \approx 1 \text{ mol/L}</math> dans le calorimètre dont on a déterminé la capacité thermique <math>C</math>.</li> <li>☞ Ajouter 350 g d'eau.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>☞ Introduire la prise d'essai <math>E = 50 \text{ cm}^3</math> de solution d'acide orthophosphorique de concentration molaire <math>c_a \approx 1 \text{ mol/L}</math> dans le calorimètre dont on a déterminé la capacité thermique <math>C</math>.</li> <li>☞ Ajouter 350 g d'eau.</li> </ul>

- ☞ Mettre en place la sonde de température et son circuit électrique d'acquisition.
- ☞ Préparer la burette contenant la soude

Acide chlorhydrique	Acide orthophosphorique
☞ De concentration $c_b = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	☞ De concentration $c_b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$

- ☞ Mesurer au densimètre les densités  $d_a$  de la solution d'acide et  $d_b$  de la solution de soude.

### 2.2. Acquisition des données

L'acquisition se fait *en fonction du volume de soude introduit au clavier*.

- ☞ Noter  $V$  le volume de soude ajoutée.
- ☞ Rechercher les valeurs des volumes maxima à programmer.
- ☞ S'assurer de la stabilité relative de la température initiale  $\theta_a$ .
- ☞ Effectuer une première acquisition pour la valeur  $V = 0$ .
- ☞ Faire couler la solution de soude dans le calorimètre par petites fractions égales entre elles de  $4 \text{ cm}^3$ . Après chaque addition de soude, attendre que la température  $\theta$  se stabilise. Noter alors au clavier la valeur du volume versé  $V$  et effectuer l'acquisition de ce point de mesure.
- ☞ Continuer l'addition de soude jusqu'à ce qu'elle ne provoque plus aucune élévation de température.
- ☞ Quand l'acquisition est terminée, enregistrer votre travail.

## 3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS

### 3.1. Calculs préliminaires

La masse  $m_a$  de solution présente initialement dans le calorimètre est la somme de la masse de la solution d'acide et de la masse d'eau ajoutée.

#### **Calcul de la masse $m_a$ contenue dans le calorimètre**

- ☞ En utilisant la mesure de la densité de la solution d'acide, calculer la masse de solution d'acide. On prendra  $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- ☞ En déduire la masse  $m_a$  de solution contenue initialement dans le calorimètre.

#### **Calcul de la masse de soude en fonction du volume $x$**

- ☞ Pour chaque valeur de  $V$  calculer la masse  $m$  de soude introduite. Comme ci-dessus, on utilisera la mesure de la densité de la solution de soude.

- ☞ Pour ce qui est de sa capacité thermique massique, on assimilera celle du mélange obtenu dans le calorimètre à celle de l'eau :

$$c_{\text{eau}} = 4,186 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

### **Calcul des quantités de chaleur**

- ☞ Pour chaque valeur de  $V$ , en utilisant l'équation calorimétrique, calculer la quantité de chaleur  $\Delta_r H$ .

- ☞ **Dresser un tableau complet et récapitulatif des mesures et calculs.**

### **3.2. Détermination du ou des points d'équivalence**

- ☞ Tracer la courbe  $\Delta_r H = f(V)$ .
- ☞ Sur la courbe, déterminer le volume à l'équivalence :
- Pour l'acide chlorhydrique :

$$x_E = \dots$$

- Pour l'acide orthophosphorique :

$$x_{E1} = \dots$$

$$x_{E2} = \dots$$

$$x_{E3} = \dots$$

a. Calcul de la concentration molaire de l'acide

- ☞ Calculer la concentration molaire de la solution acide connaissant celle de la soude.

### **3.3. Calcul de l'enthalpie de réaction**

<b><u>Acide chlorhydrique</u></b>	<b><u>Acide orthophosphorique</u></b>
La variation d'enthalpie molaire de la réaction de la soude sur l'acide chlorhydrique s'exprime par $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H_E}{n}$	La réaction s'est faite en trois étapes successives. Relever les quantités de chaleur $\Delta_r H_{E1}$ , $\Delta_r H_{E2}$ et $\Delta_r H_{E3}$ correspondante aux trois volumes équivalents.
☞ Connaissant le volume à l'équivalence, relever la quantité de chaleur $\Delta_r H_E$ correspondante.	Calculer les trois variations d'enthalpies molaires :
☞ La réaction a porté sur $n$ mole d'acide : déterminer $n$ .	$\Delta_r H_1 = \frac{\Delta_r H_{E1}}{n}$
☞ En déduire la variation d'enthalpie molaire de la réaction $\Delta_r H_m$ .	$\Delta_r H_2 = \frac{\Delta_r H_{E2} - \Delta_r H_{E1}}{n}$
	$\Delta_r H_3 = \frac{\Delta_r H_{E3} - \Delta_r H_{E2}}{n}$

### **3.4. Conclusion**

- ☞ Que peut-on dire des courbes obtenues ?
- ☞ Quelle autre méthode de dosage donne des courbes de forme analogue ?
- ☞ Quel est l'intérêt des courbes de ce type ?
- ☞ Comparer les résultats obtenus à ceux que donnait la mesure des enthalpies de réaction par la méthode des mélanges.