

La calorimétrie

▪ Définition : mesure de l'énergie thermique produite ou absorbée par un système.

▪ Matériel : calorimètre adiabatique

Document 1 : le calorimètre (extrait notice technique du fournisseur Jeulin)

● Description

Le calorimètre est constitué d'un vase en verre double paroi brillantée *sous vide d'air*, recouvert d'une enveloppe extérieure en plastique, d'un vase de protection intérieure en plastique et d'un couvercle de fermeture.

Le couvercle du calorimètre est composé des éléments suivants :

- 1 agitateur en plastique guidé, à section rectangulaire, imperdable,
- 1 passage 11 mm pour un thermomètre ou une sonde,
- 1 guide 6 mm pour un thermomètre à dilatation ou une sonde thermique,
- 1 ouverture centrale circulaire obturable par un couvercle un couvercle isolant



Pour effectuer les mesures de température, le calorimètre peut s'utiliser avec un thermomètre à dilatation en verre assez long, une sonde de température de diamètre inférieur à 7 mm

● Les expériences calorimétriques ne durent que quelques minutes, on peut considérer que le calorimètre est parfaitement isolé thermiquement pour un écart de température de 5°C entre les températures ambiante et intérieure .

● Le calorimètre est caractérisé par sa capacité thermique que l'on peut déterminer par **la méthode des mélanges décrite ci-dessous** : Dans le calorimètre on met 250 mL d'eau (froide) à la température θ_f °C. On verse 250 mL d'eau chaude à une température θ_c °C (voisine de 55°C) dans l'eau du calorimètre. On mesure la température finale stabilisée θ °C

Pour θ_f °C = 20,7 °C , θ_c °C = 55,2 , on mesure θ °C = 37,7°C et on montre ainsi que la capacité thermique , avec l'enveloppe protectrice en plastique, est de 32,05 J/°C.

Il est conseillé de déterminer cette capacité thermique avant toute manipulation .

Q1. Etablir l'expression de la capacité thermique déterminée en utilisant la méthode des mélanges décrite ci-dessus .

Q2. Indiquer l'intérêt de la calorimétrie lors de l'étude thermodynamique d'une réaction chimique , justifier .

Q3. L'enthalpie standard $\Delta_r H_2^\circ$ de la réaction $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ (R2)

est déterminée à partir des valeurs expérimentales des enthalpies standard de réactions des deux réactions suivantes

Réaction de dissolution du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R3)

Réaction de neutralisation $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ (R4)

Dans la littérature , on trouve les protocoles expérimentaux suivant

Détermination de $\Delta_r H^{\circ}_3$	Détermination de $\Delta_r H^{\circ}_4$
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Peser avec précision une masse de $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ de l'ordre de 10g . ▪ Peser avec précision une masse d'eau de l'ordre de 100 g dans une éprouvette graduée de 250 mL (ou 200 mL) ▪ Verser l'eau dans le calorimètre et relever la température T_3 une fois celle-ci stabilisée . ▪ Verser le sel d'ammonium dans l'eau . Agiter et attendre que la température se stabilise à T_4 . 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever $v = 100$ mL de la solution d'ammoniac ($C = 1,0 \text{ molL}^{-1}$) à l'aide d'une fiole jaugée . ▪ Les verser dans le calorimètre et relever la température T_5 une fois celle-ci stabilisée . ▪ Rincer la fiole jaugée. ▪ Prélever $v = 100$ mL de la solution d'acide nitrique ($C = 1,0 \text{ molL}^{-1}$) à l'aide d'une fiole jaugée . ▪ Mesurer la température T_6 de cette solution directement dans la fiole jaugée . ▪ Agiter et attendre que la température se stabilise à T_7 .

- Analyser et commenter ces protocoles , les optimiser avant de les mettre en oeuvre .
- Comment à partir des mesures expérimentales, –sans aucun calcul- peut on préciser si la réaction (R3) est endo ou exothermique ? Ce résultat est-il compatible avec l'utilisation du nitrate d'ammonium dans les poches de froid instantané connues de sportifs pour calmer leur douleur , d'atténuer la formation d'hématomes ou d'œdèmes et de diminuer le saignement des fibres musculaires lésées ?
- A partir des mesures expérimentales , déterminer $\Delta_r H^{\circ}_3$ et $\Delta_r H^{\circ}_4$ et en déduire la valeur de $\Delta_r H^{\circ}_2$, enthalpie standard de la réaction (R2) .

Q4. Analyser le protocole suivant et préciser la grandeur de réaction qu'il permet de déterminer , expliquer comment exploiter les résultats expérimentaux .

1) Dans le calorimètre initialement vide et dont on a évalué la masse (m_{cal}) , on introduit un volume $V_0 = 100,0$ mL d'une solution molaire d'acide chlorhydrique .

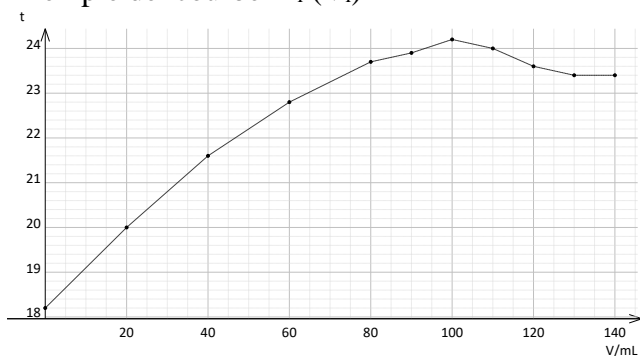
Evaluer la masse de l'ensemble : m_2 et la température du contenu du calorimètre T_0 (attendre quelques instants - mais brefs !- que cette température se stabilise)

2 Introduire **progressivement** à l'aide d'une pipette jaugée un volume total $V = 150$ mL d'une solution molaire de soude. Après chaque ajout, noter la température T_i du mélange .

On note V_i le volume total de solution de soude introduit associé à la température T_i

Tracer la courbe donnant les variations de la température T_i en fonction du volume V_i

Exemple de courbe $T_i (V_i)$



V	t
mL	
0,000	18,20
20,00	20,00
40,00	21,60
60,00	22,80
80,00	23,70
90,00	23,90
100,0	24,20
110,0	24,00
120,0	23,60
130,0	23,40
140,0	23,40

Lors d'expériences préliminaires , on a également évalué la masse de l'ensemble calorimètre + contenu lors des différentes étapes .

masse du calorimètre seul $m_{\text{cal}} = 886$ g masse du calorimètre + solution acide ($V_0 = 100,0$ ml) = 986,0 g

Lors de l'ajout de la solution basique , les masses relevées en fonction du volume total V_i sont indiquées dans le tableau ci-dessous

V_i (mL)	20	40	60	80	90	100	110	120	140
m	1006 g	1027g	1048g	1069 g	1079 g	1088 g	1099g	1109g	1130g