



PARTIE 1 : ENTHALPIE DE FUSION DE L'EAU



OBJECTIFS

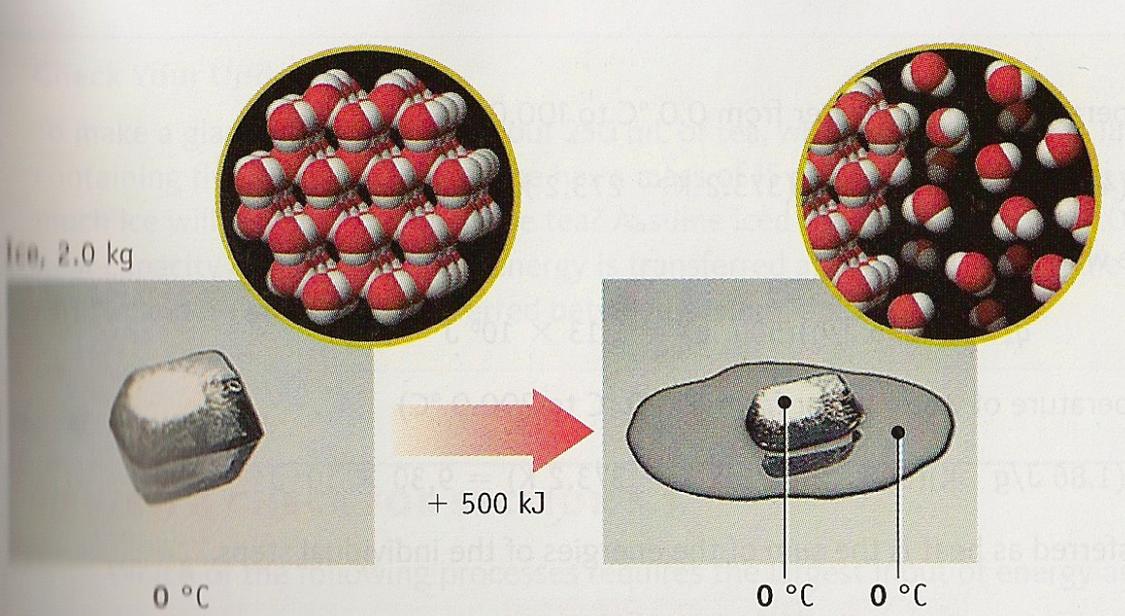
- ✓ Savoir utiliser un calorimètre et un capteur de température.
- ✓ Déterminer expérimentalement la capacité thermique du calorimètre.
- ✓ Déterminer expérimentalement l'enthalpie de fusion de la glace.

MATERIEL

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Calorimètre ✓ Glace, eau | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Capteur de température (Latis-Pro et Eurosmart) ✓ Balance de précision |
|---|---|

1. RAPPELS ET COMPLEMENTS : ENTHALPIE MASSIQUE DE FUSION $\Delta_{\text{fus}} h$

Nous allons étudier dans ce TP une réaction physique particulière correspondant au changement d'état de l'eau suivant : $H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ et son enthalpie massique $\Delta_{\text{fus}} h$ associée.



State changes.
 Temperature does **NOT** change.

Transferring 500 kJ of energy as heat to 2.0 kg of ice at 0 °C will cause 1.5 kg of ice to melt to water at 0 °C (and 0.5 kg of ice will remain).
 No temperature change occurs.

Nous avons vu en thermodynamique qu'un équilibre entre deux phases d'un corps pur ce fait à P et T données, c'est-à-dire fixées. La réaction est **isobare** et **isotherme**. Dans ce cas (voir

cours de thermochimie), l'enthalpie massique de fusion $\Delta_{fus}h$ représente la quantité de chaleur Q par unité de masse (des $J.kg^{-1}$) absorbée par l'eau solide pour ce transformer en eau liquide. Si la pression atmosphérique P_{atm} sous laquelle on travaille est égale à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$, on parle alors d'enthalpie standard massique de fusion notée $\Delta_{fus}h^0$. On confond souvent dans la pratique la pression atmosphérique et la pression standard. Si une masse m de glace prise à 0°C (de capacité thermique massique c_{glace}) fond dans un calorimètre de capacité thermique totale C_{cal} et contenant une masse M d'eau liquide initialement à T_1 (de capacité thermique massique $c_{eau} \approx c_{glace}$), la température finale sera inférieure (d'après le second principe de la thermodynamique) et notée T_2 . Le premier principe donne:

$$m\Delta_{fus}h + mc_{eau}(T_2 - 0) + (Mc_{eau} + C_{cal})(T_2 - T_1) = 0$$

2. LA SONDE THERMOMETRIQUE

Nous allons utiliser un capteur de température relié à l'interface Eurosmart (elle-même reliée à l'ordinateur) et le logiciel d'acquisition et de traitement des données Latis-Pro (voir la notice d'utilisation si nécessaire).

3. DETERMINATION DE LA CAPACITE THERMIQUE DU CALORIMETRE



- ✓ Mesurer précisément les masses d'eau en utilisant l'enceinte intérieure comme récipient.
- ✓ Verser $m_1 = 150 \text{ g}$ environ d'eau froide dans le calorimètre. Déclencher l'acquisition et mesurer la température T_1 du calorimètre et de l'eau après équilibre thermique (on atteint alors un palier sur l'acquisition).



- ✓ Ajouter rapidement une masse $m_2 = 150 \text{ g}$ environ d'eau chaude (prise au laboratoire de physique) dont il faudra mesurer au préalable la température T_2 .
- ✓ Noter la nouvelle température d'équilibre T_3 .



L'écriture du premier principe (conservation de l'énergie) donne:

$$(C_{cal} + m_1c_{eau})(T_3 - T_1) + m_2c_{eau}(T_3 - T_2) = 0$$

En déduire C_{cal} (capacité totale en $J.K^{-1}$) sachant que $c_{eau} = 4180 \text{ J.K}^{-1}.kg^{-1}$ est la capacité thermique massique de l'eau liquide (environ égale à celle de la glace).

4)  On parle souvent de **la valeur en eau du calorimètre**. Cela revient à assimiler, d'un point de vu thermique (en terme d'absorption ou de restitution d'énergie), le calorimètre à une **masse fictive μ d'eau liquide** pour pouvoir écrire $C_{cal} = \mu c_{eau}$.
En déduire μ en gramme.

4. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE MASSIQUE DE FUSION DE LA GLACE

1) 

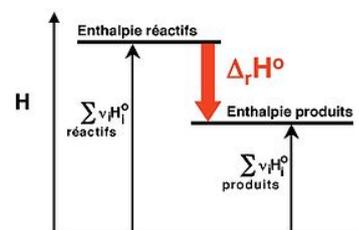
- ✓ Mesurer précisément les masses en utilisant l'enceinte intérieure comme récipient.
- ✓ Verser $M = 200$ g d'eau liquide dans le calorimètre avec une éprouvette graduée et déclencher l'acquisition.
- ✓ Quand la température atteint un palier d'équilibre, ajouter rapidement un glaçon de masse m (qu'il fait peser !) pris en contact avec de l'eau liquide sous la pression atmosphérique, donc à 0°C . Agiter constamment et modérément.
- ✓ Exporter la courbe dans $T(t)$ Latis-Pro.

2) 

- ✓ Déterminer l'enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}} h$ et comparer aux valeurs tabulées : $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $\Delta_{\text{fus}} h = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$, grandeur mesurée à température ambiante.



PARTIE 2 : ENTHALPIE STANDARD DE REACTION



OBJECTIFS

Mesurer une enthalpie standard de réaction

MATERIEL

- ✓ Calorimètre
- ✓ solutions, bécher, fioles jaugées
- ✓ Capteur de température (Latis-Pro et Eurosmart)
- ✓ Balance de précision

1. ENTHALPIE STANDARD DE REACTION $\Delta_r H^\circ$

Le but est de mesurer une **enthalpie standard de réaction** (notée $\Delta_r H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), en utilisant un réacteur **adiabatique** (qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur) et **isobare** (on travaille à $P_{atm} = P^0 = 1 \text{ bar}$ constante) c'est-à-dire un calorimètre. Vous apprendrez dans le cours de thermochimie de PT que l'enthalpie standard de réaction représente **la quantité de chaleur fournie ou absorbée par la réaction chimique par unité d'avancement** (pour un avancement $\xi = 1 \text{ mol}$).

Dans un calorimètre de capacité thermique totale propre C_{cal} (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) on réalise une transformation chimique (ici une réaction acide base) d'un système évoluant selon une équation de réaction bilan donnée. La réaction choisie est **exothermique** et totale dans le sens \rightarrow , sous pression atmosphérique. La réaction libère donc de l'énergie thermique et cette énergie sert à échauffer le système globale = (calorimètre+solution). Il n'y a pas de fuite à l'extérieur car le modèle est adiabatique. En toute rigueur, un calorimètre n'est jamais parfaitement isolant et il y a toujours des fuites sur une longue période.

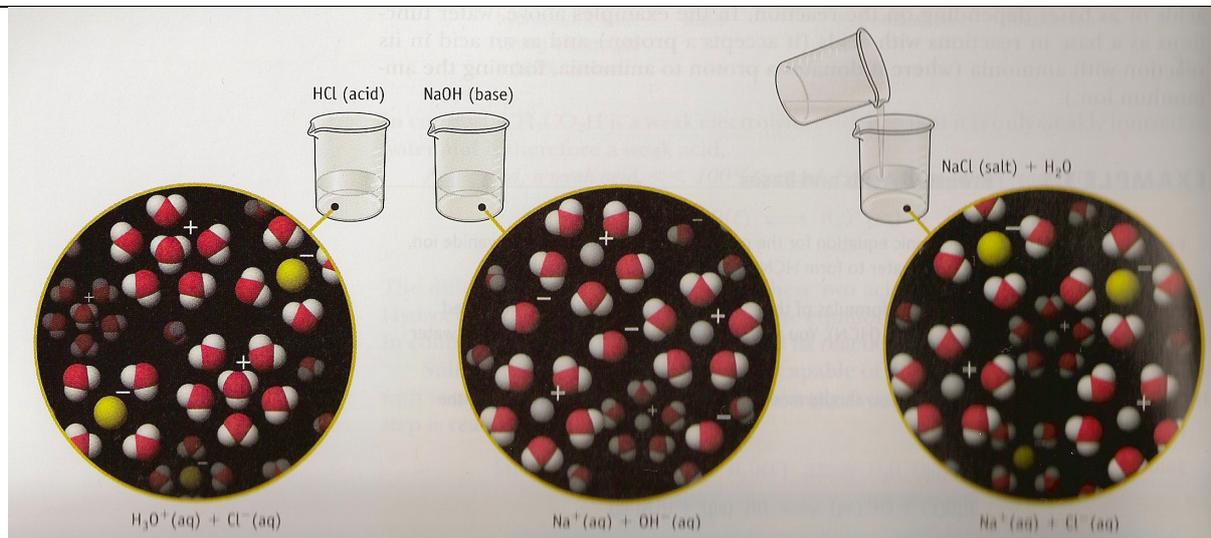
La premier principe de la thermodynamique pour un avancement de la réaction ξ_f , donne en l'absence de fuites thermiques :

$$Q_p = 0 = \Delta H_{\text{sys}} = \xi_f \Delta_r H^0 + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

$$\xi_f \Delta_r H^0 + \underbrace{(C_{cal} + C_{sol}) \Delta T}_{\Delta H_{\text{échauffement}}} = 0$$

La mesure de $\Delta T = T_f - T_i$ conduit alors aisément à la valeur de $\Delta_r H^0$ si on connaît au préalable la capacité thermique (totale) du calorimètre C_{cal} et celle de la solution C_{sol} .

2. REACTION ACIDE BASE $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$, $\Delta_r H^0 = ?$



La soude à 1.0 mol.L^{-1} et l'acide chlorhydrique à 1.0 mol.L^{-1} doivent être à la même température ambiante. Les volumes sont mesurés avec des fioles jaugées.

1) 

- ✓ Verser 100 mL d'acide dans le calorimètre, placer la sonde puis déclencher l'acquisition.
- ✓ Au bout de 2 min, ajouter la soude (100 mL) lentement et régulièrement (pendant 50 s environ) en agitant doucement.

2) 

Tracer la courbe $T(t)$.

3) 

Calculer l'avancement ξ_f et en déduire $\Delta_r H^0$.

Comparer à la valeur tabulée: $\Delta_r H^0 \approx -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$, grandeur mesurée à température ambiante.