



MANIPULATION N°04

Détermination de l'enthalpie de neutralisation (loi de HESS)

1 - Introduction :

Les réactions chimiques sont généralement accompagnées de **dégagement** ou **d'absorption** de chaleur. S'il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite **exothermique**. S'il y a absorption de chaleur, elle est dite **endothermique**.

De nombreuses réactions chimiques ont lieu à **pression constante**, le plus souvent à pression atmosphérique. On définit dans ce cas une fonction d'état, appelée **enthalpie H**, pour étudier les chaleurs de réactions à pression constante.

Pour une réaction ayant lieu à pression constante et pour laquelle il n'y a aucun travail échangé (autres que celui des forces de pression), la variation d'enthalpie ΔH est égale à la quantité de chaleur échangée Q_p ($\Delta H = Q_p$).

Par convention, ΔH et Q_p sont **négatifs** si la réaction est **exothermique** (l'énergie est perdue par le système).

ΔH et Q_p sont **positifs** si la réaction est **endothermique** (l'énergie est gagnée par le système).

2- But du travail :

- 1- Détermination de la capacité calorifique du calorimètre.
- 2- Mesurer la chaleur de neutralisation d'un acide fort par une base forte.
- 3- Vérifier la loi de Hess.

3- Partie théorique :

3-1 : PRINCIPE

Lorsqu'on neutralise un acide par une base, il se produit un dégagement de chaleur qui varie avec la force de l'acide.

En solution diluée, on peut considérer que les acides forts et les bases sont entièrement dissociés en leurs ions. La neutralisation d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH) se limite donc à la formation de H₂O à partir de ces ions :



$\Delta H (H_2O) = -57.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (le signe (-) pour montrer que la réaction est **exothermique**)

L'effet calorifique est donc indépendant de la nature de l'anion de l'acide et celle de cation de la base.

La chaleur de **neutralisation** d'un acide fort peut être déterminée par calorimètre simple. Les expériences sont faites à **pression constante**, la chaleur de réaction est alors liée à la variation du système par : $\Delta H = Q_p$.

Le calorimètre et son contenu constituent un système isolé, il n'y a pas d'échange avec l'extérieur $\sum Q_i = 0$.

Nous avons : $Q = m \cdot c \cdot (T_f - T_i)$

Sachant que : m : la masse du corps en kg,

c : la chaleur massique du corps en $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$(T_f - T_i)$: écart de température entre l'état initial et final.

Ou : $Q = C \cdot (T_f - T_i)$ Sachant que : C : la capacité calorifique du corps en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

- Déterminer Q_r , la chaleur de réaction, sachant que :

$$Q_r = Q_{\text{HCl}} + Q_{\text{NaOH}} + Q_{\text{cal}}$$

$$Q_r = m_a \cdot c_e \cdot (T_f - T_a) + C (T_f - T_a) + m_b \cdot c_e (T_f - T_b)$$

- Déterminer $(\Delta_r H)$ l'enthalpie de la réaction de neutralisation

Sachant que : $\Delta_r H = Q_r / n_{\text{H}_2\text{O}}$

La chaleur spécifique de l'eau est de $4,185 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Pour une solution diluée d'un acide et d'une base, on peut supposer que les chaleurs spécifiques sont égales à la chaleur spécifique de l'eau. Notons la chaleur spécifique de l'eau.

Par conséquent, **chaleur spécifique de l'acide = chaleur spécifique de la base = chaleur spécifique de l'eau = c_e**

3-2 : Vérification de la loi de HESS

Principe

Les variations d'enthalpie d'un système ne dépendent que de l'état initial et final si la transformation s'effectue soit à volume constant, soit à pression constante. Elle ne dépend pas du chemin parcouru pour aller de l'état initial à l'état final.

Considérons les transformations suivantes :



On remarque que la réaction (1) est la somme des réactions (2) et (3), nous vérifions en mesurant séparément les chaleurs des différentes transformations par calorimétrie que :

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

4- Partie Expérimentale :

1 - Détermination de la Capacité calorifique du calorimètre (C_{cal}) :

- Dans le calorimètre, introduire $m_1=50$ g d'eau à la température ambiante. Noter la température d'équilibre T_1 (Eau + Calorimètre).
- Ajouter $m_2=50$ g d'eau tiède à la température T_2 ($25^\circ\text{C} < T_2 < 40^\circ\text{C}$). Noter T_2 .
- Noter la nouvelle température T_f (température minimale atteinte dans le calorimètre)(Eau a la Température T_1 + Calorimètre + Eau a la Température T_2).
- Déterminer (C_{cal}) La Capacité Calorifique d'un Calorimètre sachant que :

- la quantité de chaleur Q_2 cédée par l'eau chaude est $Q_2 = m c_{eau} (T_f - T_2)$.
- la quantité de chaleur Q_{cal} reçue par le calorimètre + Q_1 reçue par l'eau froide.
 $Q_{cal} + Q_1 = \mu c_{cal} (T_f - T_1) + m_1 c_{eau} (T_f - T_1) = (\mu + m_1) c_{eau} (T_f - T_1)$.
- Et le système isolé permet d'écrire : $(\sum Q_i = 0) \Rightarrow Q_1 + Q_{cal} + Q_2 = 0$

C_{cal} : la capacité calorifique du calorimètre en Joule par Kelvin ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$).
 c_e : la capacité calorifique massique de l'eau liquide, soit $4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{Kg}^{-1}$.
 μ : la masse équivalente en eau du calorimètre en kilogramme(kg).

2- Détermination de l'enthalpie de la réaction de neutralisation :

- Dans le calorimètre, introduire $V_1=50$ ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) (1M).
Relever la température de solution T_a .
- Verser dans un bécher de $V_2=50$ mL la solution de soude (NaOH) (1M) mesuré avec précision.
Relever la température de cette solution (T_b). La température de la solution d'acide ne doit pas différer de celle de la soude de plus de $0,5^\circ\text{C}$.
- Verser toute la soude dans le calorimètre contenant l'acide. Fermé le calorimètre immédiatement par le bouchon. Le mélange est agité. Noter la température la plus stable T_f .
- Déterminer Q_{r3} la quantité de chaleur de réaction sachant que :

$$Q_{r3} = -Q_{HCl} - Q_{NaOH} - Q_{cal}$$

$$Q_{r3} = - (m_a \cdot c_e \cdot (T_f - T_a)) - (C (T_f - T_a)) - (m_b \cdot c_e (T_f - T_b))$$

- Déterminer ($\Delta_r H_3$) l'Enthalpie de la réaction de neutralisation sachant que :

- $\Delta_r H_3 = Q_{r3} / n_{H_2O}$

la masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ (1g/ml)

3- Vérification de la loi de HESS:

• Réaction (1)

- Verser dans le calorimètre $V_a = 50 \text{ mL}$ de la solution de HCl (1M). Ajouter exactement $V=50\text{mL}$ d'eau distillée et noter la température T_1 .
- Peser ensuite $m_b=2\text{g}$ de NaOH solide, les mettre dans le calorimètre et puis couvrir rapidement.
- Agiter et noter la température T_2 maximale atteinte.
- Déterminer Q_{r1} la quantité de chaleur de neutralisation sachant que :

$$Q_{r1} = - (m_a \cdot c_e \cdot (T_2 - T_1)) - (C (T_2 - T_1)) - (m_b \cdot c_e \cdot (T_2 - T_1))$$

- Déterminer ($\Delta_r H_1$) l'Enthalpie neutralisation :

$$\Delta_r H_1 = Q_{r1} / n_{\text{H}_2\text{O}}$$

• Réaction (2)

- Verser dans le calorimètre $V_1=100 \text{ mL}$ d'eau distillée et noter la température T'_1 . Peser ensuite $m_2=2\text{g}$ de NaOH solide, les mettre dans le calorimètre et puis couvrir rapidement.
- Agiter et noter la température T'_f maximale atteinte.
- Déterminer Q_{NaOH} (Q_{r2}) la quantité de chaleur de dissolution de NaOH sachant que :

$$Q_{r2} = -(m_1 \cdot c_e \cdot (T'_f - T'_1)) - (C (T'_f - T'_1))$$

- Déterminer ($\Delta_r H_2$) l'Enthalpie dissolution de NaOH :

$$\Delta_r H_2 = Q_{r2} / n_{\text{NaOH}} \quad , \quad n_{\text{NaOH}} = m_2 / M$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Réaction (3)

La réaction (3) a été étudiée (l'Enthalpie de la réaction de neutralisation ($\Delta_r H_3$))

➤ Vérification de la loi de HESS

- Ecrire le bilan thermique pour les réactions (1) et (2) et déterminer les valeurs de $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$ et $\Delta_r H_3$
- Vérifier la validité de la relation entre $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$ et $\Delta_r H_3$.