



## Mesures calorimétriques



- Évaluer la puissance des pertes thermiques.
- Déterminer la capacité thermique d'un calorimètre
- Déterminer la valeur d'une enthalpie standard de réaction.

### Données sécurité : nitrate d'ammonium



- H272 - Peut aggraver un incendie ; comburant.  
H315 - Provoque une irritation cutanée.  
H319 - Provoque une sévère irritation des yeux.  
H335 - Peut irriter les voies respiratoires.  
P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation.  
P264 - Se laver soigneusement après manipulation.  
P280 - Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

## 1- Présentation

La calorimétrie est une technique très utile pour évaluer des transferts d'énergie.

En effet, la transformation du système constitué du calorimètre et de son contenu, est isenthalpique à condition de la supposer isobare, adiabatique en l'absence de travail utile. Ainsi, la variation de température du contenu du calorimètre est uniquement due aux transferts d'énergie mis en jeu lors de la transformation ayant lieu à l'intérieur du calorimètre (aucun transfert thermique vers le milieu extérieur).

En pratique, l'hypothèse d'adiabaticité est souvent trop forte. Il peut alors être intéressant de caractériser les pertes thermiques à travers la paroi du calorimètre.

## 2- Caractérisation du calorimètre

La détermination de la capacité thermique du calorimètre est essentielle avant toute mesure calorimétrique, car elle permet d'accéder à la part d'énergie reçue algébriquement par le calorimètre par suite de la variation de température de son contenu. La méthode proposée ici est la méthode des mélanges.

Donnée : Capacité thermique massique de l'eau liquide (supposée indépendante de  $T$ ) :  $c_p = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

## Protocole



- Peser le calorimètre vide avec ses accessoires (couvercle, agitateur, etc.) (masse  $m_1$ ).
- Introduire environ 100 mL d'eau du robinet « froide ». Peser l'ensemble {calorimètre + accessoires + eau froide} (masse  $m_2$ ).
- Introduire un dispositif de suivi de la température et démarrer l'acquisition (une mesure toutes les 10 secondes pendant 2 minutes) tout en agitant continûment le contenu du calorimètre, le temps que la deuxième personne du binôme prélève environ 50 mL d'eau chaude dans un béccher.
- Avec un second thermomètre, mesurer la température de l'eau chaude juste avant de l'introduire dans le calorimètre.
- Sans interrompre l'acquisition de la température et en maintenant l'agitation du milieu, introduire l'eau chaude et poursuivre l'acquisition de température pendant 5 minutes toutes les 10 secondes.
- Peser l'ensemble {calorimètre + accessoires + eau froide + eau chaude} (masse  $m_3$ ).

### Modélisation des transferts thermiques avec le milieu extérieur à travers la paroi latérale

Les transferts thermiques entre le contenu du calorimètre et l'air de la pièce sont d'autant plus intenses que la différence de température entre le contenu du calorimètre et le milieu extérieur est importante. D'autre part, l'aire de l'interface calorimètre-air accroît l'intensité de ces échanges.

La puissance des pertes thermiques subies lors d'échanges à travers sa surface latérale peut être modélisée par la loi de Newton :

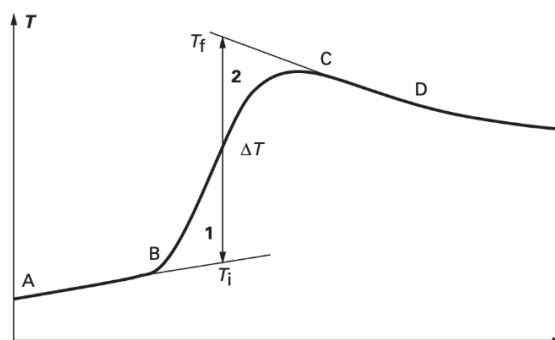
$$\mathcal{P} = K \cdot (T - T_{ext})$$

- où :
- $K$  : une constante proportionnelle à la surface de contact avec le milieu extérieur,
  - $T$  : température du contenu du calorimètre,
  - $T_{ext}$  : température de la pièce supposée constante.

## Exploitation

*mél*

- Proposer une analyse globale de la courbe d'évolution temporelle de la température.
- Déterminer graphiquement la valeur de température « finale » compatible avec l'hypothèse d'adiabaticité en vous aidant du schéma ci-dessous.

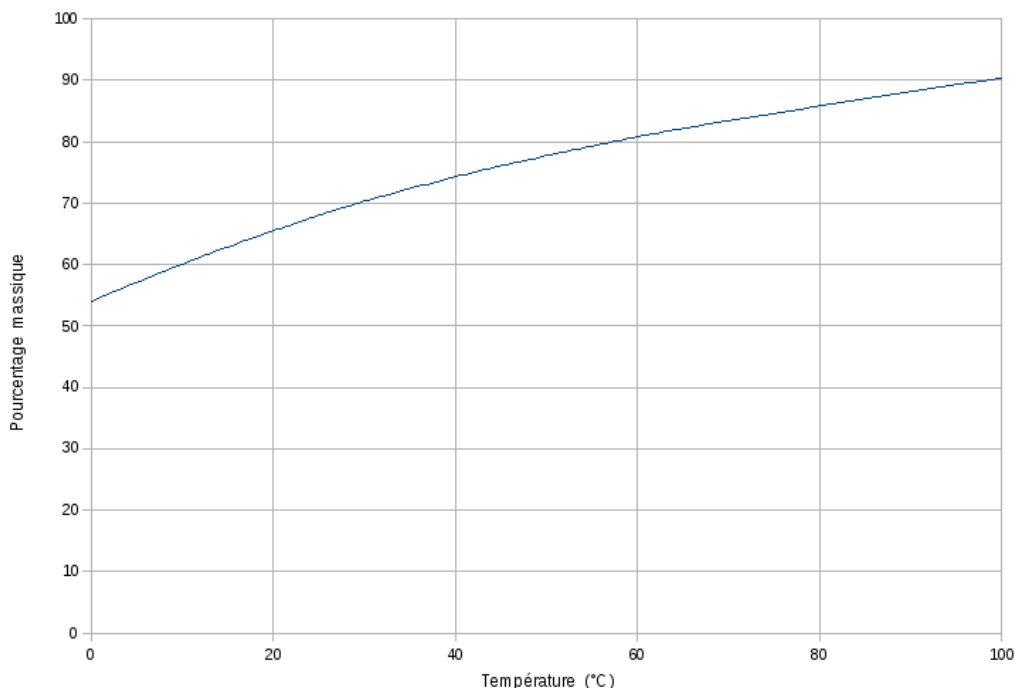


- En déduire une valeur de la capacité thermique du calorimètre et sa masse en eau  $\mu$  (c'est-à-dire la masse d'eau ayant une capacité thermique égale à celle du calorimètre).
- Évaluer l'incertitude-type sur la capacité thermique par la méthode de Monte-Carlo.
- S'il reste du temps à la fin de la séance :
  - Modéliser l'évolution de la température lors de la phase de décroissance consécutive à l'introduction d'eau chaude. En déduire un moyen d'évaluer le temps caractéristique  $\tau$  des pertes thermiques. Commenter la valeur obtenue en lien avec l'hypothèse d'adiabaticité.
  - Évaluer la constante  $K$ .

### 3- Détermination de l'enthalpie standard de dissolution du nitrate d'ammonium

La dissolution dans l'eau du nitrate d'ammonium solide ( $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ ) est endothermique. Pour que l'avancement de la réaction de dissolution soit connu, il est important que la dissolution du sel soit totale. En effet, en travaillant avec des quantités de matière supérieures à la solubilité, une partie indéterminée du sel introduit resterait solide.

Teneur en masse de nitrate d'ammonium dissous dans une solution aqueuse saturée en fonction de la température



Densité à 20 °C d'une solution saturée de nitrate d'ammonium :  $d = 1,3$

Masse molaire :  $M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température) :

Espèce chimique	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-365,21	-207,16	-132,38

#### Travail préparatoire (à ne réaliser que s'il reste du temps après la manipulation)

- Montrer que les données tabulées permettent de prévoir le caractère endothermique de la dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau. Indiquer si ce résultat se généralise à toutes les dissolutions de sels ioniques dans l'eau.
- Montrer que la solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau est de  $845 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 20 °C.
- Montrer que, lors de la dissolution d'une masse  $m$  de nitrate d'ammonium dans l'eau en condition adiabatique isobare :

$$\frac{1}{T - T_{\text{init}}} = -\frac{M \cdot c_{\text{eau}}}{\Delta_r H^\circ} \cdot \left(1 + \frac{m_e + \mu}{m}\right)$$

(on considèrera que la solution aqueuse obtenue après dissolution d'une masse  $m$  de nitrate d'ammonium dans une masse  $m_e$  d'eau possède une capacité thermique égale à celle d'une masse  $(m + m_e)$  d'eau pure).

## Réalisation



*Le protocole ci-dessous propose d'introduire le nitrate d'ammonium dans l'eau en plusieurs portions pour démultiplier les points de mesure et être en capacité de traiter les résultats expérimentaux par régression linéaire pour gagner en précision en démultipliant les mesures.*



- Peser l'ensemble {calorimètre vidé et séché + accessoires}.
- Introduire environ 150 mL d'eau « froide » dans le calorimètre. Peser l'ensemble {calorimètre + accessoires + eau froide}, puis attendre l'équilibre thermique.
- Préparer 5 portions de 3 g de nitrate d'ammonium.
- Introduire une première portion de nitrate d'ammonium. Agiter jusqu'à dissolution et noter la température du contenu du calorimètre.
- Faire de même avec une nouvelle portion de nitrate d'ammonium, et ainsi de suite.

## Exploitation



- Évaluer l'enthalpie standard de dissolution du nitrate d'ammonium dans l'eau.
- Évaluer l'incertitude-type associée à l'enthalpie standard de dissolution en vous aidant du script python reproduit plus loin et téléchargeable via le lien <https://urlr.me/pRe2u>  
Ce script permet de déterminer l'incertitude-type sur les deux paramètres de sortie d'une régression linéaire : le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine.

## 4- Annexe : Commandes python utiles

### Bibliothèque matplotlib.pyplot (plt)

<code>plt.figure()</code>	Crée une figure
<code>plt.subplot(211)</code>	Positionne le graphique en première position au sein d'un ensemble de deux graphes organisés en 2 lignes et 1 colonne. Le second graphique est associé à <code>plt.subplot(212)</code>
<code>plt.plot(X,Y)</code>	Trace le nuage de points <b>Y</b> en fonction de <b>X</b> ( <b>X</b> et <b>Y</b> sont des listes ou des vecteurs lignes de même dimension)
<code>plt.xlabel('texte')</code>	Affiche un nom à l'axe des abscisses ( <code>ylabel</code> fait de même pour l'axe des ordonnées)
<code>plt.grid()</code>	Ajoute une grille au graphique
<code>plt.axhline()</code>	Ajoute une ligne horizontale (par défaut, d'équation $y=0$ ).
<code>plt.show()</code>	Affiche la figure

### Bibliothèque numpy (np)

<code>np.array([ , , , ])</code>	Transforme une liste en un vecteur ligne
<code>np.linspace(a,b,N)</code>	Crée un vecteur ligne contenant <b>N</b> valeurs équiréparties dans l'intervalle <b>[a,b]</b>
<code>np.random.uniform(a,b,N)</code>	Génère un vecteur ligne de <b>N</b> valeurs tirées au sort aléatoirement dans l'intervalle <b>[a,b]</b> selon une loi de distribution uniforme.
<code>np.random.normal(c,u)</code>	Génère un vecteur ligne de <b>N</b> valeurs tirées au sort aléatoirement selon une loi de distribution normale de valeur centrale <b>c</b> et d'écart-type <b>u</b> .
<code>np.log(x)</code>	Calcule le logarithme népérien de <b>x</b> .
<code>np.mean(L)</code>	Calcule la moyenne des valeurs de la liste <b>L</b>
<code>np.std(L,ddof=1)</code>	Calcule l'écart-type des valeurs de la distribution des valeurs de la liste <b>L</b>
<code>p = np.polyfit(X,Y,1)</code>	Renvoie la liste <b>p</b> = [coef. dir. , ord. orig.] correspondant aux coefficients du polynôme de degré 1 qui modélise le nuage de points $Y = f(X)$ .
<code>np.polyval(p,X)</code>	Calcule l'image par le polynôme <b>p</b> de chaque point de la liste <b>X</b> .



**Capacité numérique :** à l'aide d'un langage de programmation, évaluer l'incertitude-type sur les paramètres d'un modèle affine.

```
#IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#DEFINITION DES PARAMETRES
c = 4.18 #Capacité thermique massique de l'eau (en J/K/g)
me = 150. #Masse d'eau initialement présente dans le calorimètre (en g)
Ti = 20. #Température initiale de l'eau dans le calorimètre (en °C)
Ccal = 100 #Capacité thermique du calorimètre (en J/K)
M = 80. #Masse molaire du nitrate d'ammonium (en g/mol)

#SAISIE DES VARIABLES EXPERIMENTALES ET DES DEMI-ETENDUES
T = np.array([18.9 , 17.6 , 16.2 , 15.3 , 14.1 , 13.1 , 11.8])
m = np.array([3 , 6 , 9 , 12 , 15 , 18 , 21])

a_T = 0.2 #Demi-étendue de l'intervalle auquel paraît appartenir la température
a_m = 0.1 #Demi-étendue de l'intervalle auquel paraît appartenir la masse

#CALCUL DE GRANDEURS UTILES
mu = Ccal/c #Masse en eau du calorimètre (en g)
mtot = m + me + mu #Masse d'eau équivalente au système après dissolution (en g)
DeltaT = T - Ti #Variation de température consécutive à la dissolution (en °C)
DrH_tab = 25670 #Enthalpie standard de réaction tabulée (en J/mol)

#SIMULATION DE REGRESSIONS LINEAIRES (Monte-Carlo)
#Le principe est de réaliser un très grand nombre de régressions linéaires à partir
#de jeux de valeurs expérimentales simulées, obtenues en ajoutant une composante
#aléatoire aux valeurs expérimentales réelles. Le coefficient directeur moyen (CDm)
#et l'ordonnée à l'origine moyenne (OOm) sont enfin calculés à partir des valeurs
#des CD et OO obtenues à chacune des régressions linéaires simulées.

N = 50000 #Nombre de simulations envisagées
i=0
CD,OO,DrH = [],[],[] #Listes des valeurs simulées des coefficients
#directeurs, ordonnées à l'origine et enthalpie
#standard de dissolution

while i < N :
    for k in range(0,len(T)) :
        #Ajout composante aléatoire aux valeurs expérimentales
        DeltaT_simul = T + np.random.uniform(-a_T , a_T) - Ti
        m_simul = m + np.random.uniform(-a_m , a_m)
        p = np.polyfit(1/m_simul , 1/DeltaT_simul , 1) #rég. linéaire avec jeu simulé
        CD.append(p[0]) #stockage CD et OO dans des listes
        OO.append(p[1])
        DrH.append(-(me+mu)*c*M/p[0]) #Calcul enthalpie std dissolution
        i += 1

#AFFICHAGE DES RESULTATS
print("REGRESSION LINEAIRE AVEC SIMULATIONS MONTE-CARLO : ", "\n"
      "Coefficient directeur : ", round(np.mean(CD),3), " g/K ",
      "avec u(CD) = ", round(np.std(CD,ddof=1),3), " g/K", "\n"
      "Ordonnée à l'origine : ", round(np.mean(OO),3), " K^{-1} "
      "avec u(OO) = ", round(np.std(OO,ddof=1),3), " K^{-1}", "\n")

print("ENTHALPIE STANDARD DE DISSOLUTION : ", "\n"
      "DrH° = ", round(np.mean(DrH),0) , " J/mol avec u(DrH°) = ",
      round(np.std(DrH,ddof=1),0) , " J/mol")

#COMPARAISON AVEC LA VALEUR TABULEE
print("z_score = ", round(abs(np.mean(DrH) - DrH_tab) / np.std(DrH,ddof=1),2))
```