

U.F.R. DE SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANTES

UE S2C0201

TRAVAUX PRATIQUES  
DE  
ELEMENTS DE  
THERMODYNAMIQUE

## TABLEAU DES MATIERES

	Page
<b>MANIPULATIONS</b>	
Manipulation n° 1. Calorimétrie - Etude des enthalpies de neutralisation et de dissolution.	1
Manipulation n° 2. Détermination du pK d'un indicateur coloré par spectrophotométrie d'absorption	4
Manipulation n° 3. Détermination des grandeurs thermodynamiques	11

# MANIPULATION N° 1

## CALORIMETRIE

### ETUDE DES ENTHALPIES DE NEUTRALISATION ET DE DISSOLUTION

#### INTRODUCTION

La calorimétrie contribue de façon essentielle, par la détermination des énergies mises en jeu, à la compréhension des phénomènes. La calorimétrie présente du point de vue théorique une grande simplicité, il s'agit en fait d'une mesure directe de l'énergie totale libérée ou acquise par un système au cours d'une réaction. En revanche l'appareillage pose de nombreux problèmes dès qu'il s'agit de mesures fines.

#### I. LOI DE LA CALORIMETRIE

Il s'agit en fait du principe de la conservation de l'énergie. On assimile l'ensemble : enceinte réactionnelle et réactifs à un système isolé. Si une réaction se produit qui libère de la chaleur, la mesure de la variation de température de l'ensemble du système permet, à partir des chaleurs massiques d'évaluer la chaleur dégagée.

##### Application de la calorimétrie

A condition de disposer d'un appareillage approprié, la calorimétrie s'applique à l'étude de tous les phénomènes qui mettent en jeu des échanges de chaleur (réactions chimiques, combustion, explosion, dissolution, changements d'états, adsorption...). On peut déterminer les enthalpies de réaction, c'est à dire les chaleurs de réaction à pression constante.

#### II. APPAREILLAGE

L'appareillage comprend essentiellement une enceinte thermiquement isolée de l'extérieur (enceinte adiabatique) et un dispositif de mesure de la température.

Voir le schéma ci-dessous.

Toutes les expériences se feront dans le vase en pyrex qui s'adapte à l'aide du support plastique jaune.

##### Précautions

- Nécessité de bien fixer le couvercle du calorimètre pour que celui-ci soit autant que possible isolé thermiquement.
- Prendre soin des thermomètres de précision.
- Bien agiter les solutions pour avoir une température identique en tout point.

#### III. MANIPULATION

##### III.1. Principe de la mesure

Le vase et les accessoires ont des chaleurs massiques variées. Il est difficile de calculer, a priori, la quantité de chaleur qu'ils absorbent. On la détermine expérimentalement.

##### Capacité calorifique du calorimètre

Elle est égale à l'énergie qu'il faut fournir au calorimètre pour élever sa température de un degré. Soit  $C'$  cette valeur en  $\text{JK}^{-1}$ .

Si on fournit à une masse  $m$  d'eau contenue dans le calorimètre une quantité de chaleur, l'ensemble eau + calorimètre subira entre les deux états d'équilibre une variation de température  $\Delta T$  telle que :

$$q = C \times m \times \Delta T + C' \times \Delta T = (C \times m + C') \Delta T$$

$m$  en grammes ;  $C$  = capacité calorifique massique de l'eau =  $4,18 \text{ J.g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$$

On suppose que toutes les solutions ont une masse volumique de  $1 \text{g.cm}^{-3}$  et se comportent thermiquement comme l'eau.

On rappelle que  $C$ ,  $M$  et  $C'$  ont des valeurs positives, donc  $q$  et  $\Delta T$  ont le même signe.

Afin de réduire les pertes de chaleur, on mettra dans le calorimètre la solution dont la température s'écarte le plus de la température ambiante.

## III.2. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre

### III.2.1. Expérience

On utilisera 200 g d'eau froide et 300g d'eau chaude ; compte tenu du domaine de température du thermomètre, l'eau froide sera prise à une température voisine de  $18^\circ\text{C}$  et l'eau chaude sera portée au maximum à  $29^\circ\text{C}$ .

Introduire 300 g d'eau chaude dans le calorimètre, mesurer la température avec précision et suivre son évolution en fonction du temps pendant 5-6 minutes (entre  $t'_0$  et  $t_0$ ) et noter la température toutes les 30 secondes, pour cela utiliser le chronomètre. Suivre de la même façon la température de l'eau froide dans un bécher. Lorsque la température de chaque solution n'évolue pas de plus de 0,1 degré par minute, introduire l'eau froide dans le calorimètre et continuer à noter la température en fonction du temps pendant 5-6 minutes (entre  $t'_n$  et  $t_n$ ) de façon à tracer la courbe  $T = f(t)$ .

Veillez à ce que  $\Delta t = t_n - t_0$  soit suffisant (équilibre thermique presque atteint).

### III.2.2. Méthode de correction graphique

L'équilibre n'ayant jamais le temps de se réaliser entre le calorimètre et l'extérieur, on n'aura jamais de température constante et il conviendra d'extrapoler de façon à trouver une valeur corrigée  $T_{\text{eq}} - T_{\text{in}}$  de la variation de température du calorimètre.

## III.3. Enthalpie de neutralisation de HCl

Introduire dans le calorimètre  $100 \text{cm}^3$  de HCl 1 M et  $200 \text{cm}^3$  d'eau distillée à environ  $18^\circ\text{C}$ . Placer d'autre part  $100 \text{cm}^3$  de NaOH 1 M dans un bécher. Noter les variations des températures des deux solutions (cf. III.2.1.), de manière à effectuer les corrections de température.

Introduire très rapidement la solution de soude 1 M dans l'acide contenu dans le calorimètre et agiter toutes les minutes pendant 4 à 5 minutes. On construira la courbe  $T = f(t)$  de façon à effectuer, suivant la méthode précédente, la correction des températures.

## III.4. Enthalpie de neutralisation d'un acide faible

Effectuer la même mesure avec l'acide acétique et la soude.

## III.5. Enthalpie de dissolution d'un sel

Peser avec précision, dans un bécher, environ 14 g de carbonate de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )  
Verser 300 mL d'eau dans le calorimètre.

La température de l'eau devra être comprise entre 24 et 26°C. Noter les variations de la température de l'eau pendant environ 5 minutes (cf. III.2.1.). Introduire alors le carbonate et le dissoudre (agiter avec une spatule) le plus rapidement possible.

Refermer le calorimètre et noter à nouveau l'évolution de la température pendant 5 minutes.

Construire la courbe  $T = f(t)$  de façon à effectuer la correction des températures.

## IV. COMPTE RENDU

### IV.1. Capacité calorifique du calorimètre

- Donner la courbe  $T = f(t)$ .
- Indiquer le  $\Delta T$  corrigé graphiquement.
- Retrouver le bilan thermique dans lequel entrent en jeu les masses d'eau, les écarts de température ( $T_{eq} - T_{in}$ ) et la capacité calorifique du calorimètre.
- On rappelle que lorsque plusieurs corps sont en contact dans une enceinte adiabatique, ils se mettent mutuellement en équilibre thermique et la somme algébrique des quantités de chaleur échangées est nulle.

### IV.2. Enthalpie de neutralisation d'un acide fort

- Donner la courbe  $T = f(t)$ .
- Indiquer le  $\Delta T$  corrigé graphiquement.
- Un bilan semblable à celui effectué pour le calcul de la capacité calorifique permettra d'évaluer la chaleur dégagée au cours de la neutralisation.

On prendra la masse volumique des solutions égale à  $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et leur capacité calorifique massique égale à  $4,18\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La chaleur de neutralisation d'un acide par une base étant la quantité de chaleur libérée lors de la neutralisation d'une mole  $\text{H}_3\text{O}^+$ , on se ramènera à cette grandeur par un calcul adéquat.

- Ecrire l'équation permettant de calculer  $q$  ;
- Donner l'enthalpie de neutralisation exprimée en joules.

### IV.3. Enthalpie de neutralisation d'un acide faible

Même travail que pour le paragraphe précédent

### IV.4. Enthalpie de dissolution d'un sel

- Donner la courbe  $T = f(t)$ .
- Indiquer le  $\Delta T$  corrigé graphiquement ;
- En déduire l'enthalpie molaire de dissolution du sel (on négligera pour les calculs la masse de sel introduite).

### IV.5. Conclusion

- Indiquer par ordre d'importance les sources d'erreurs inhérentes à la méthode.
- La neutralisation d'une mole  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérant toujours la même quantité de chaleur, comment peut-on expliquer la différence observée entre les deux acides étudiés ? Comment intervient l'enthalpie de dissociation de l'acide faible ?

## MANIPULATION N° 2

# DETERMINATION DU pK D'UN INDICATEUR COLORE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

### I. OBJECTIFS

- Utiliser un spectrophotomètre.
- Relier une longueur d'onde et une couleur.
- Comprendre le mode de fonctionnement d'un indicateur coloré : le vert de bromocrésol (VBC).
- Déterminer par spectrophotométrie le diagramme de distribution, en fonction du pH, des formes acide et basique du vert de bromocrésol et en déduire le domaine de prédominance de ces espèces en fonction du pH.
- Déterminer le pka de cet indicateur coloré (VBC).

### II. INTRODUCTION

L'absorptiométrie est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer aussi bien qualitativement que quantitativement des ions ou des molécules présentes dans un solution, sans la modifier ou l'altérer.

Cette technique utilisée en chimie et en biochimie utilise la propriété de ces ions ou molécules de pouvoir passer de l'état fondamental à un état excité par absorption d'un rayonnement adéquate.

#### Analyse quantitative par spectrophotométrie d'absorption

Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant la longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. L'intensité de ces dernières est donnée par la loi de Beer-Lambert.

##### 1. Loi de Beer-Lambert.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , traversant un milieu homogène d'épaisseur  $\ell$ . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

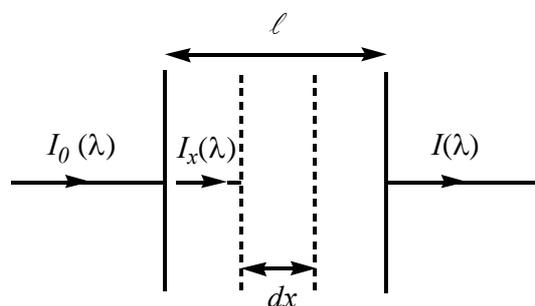


Figure 1.

$$-\frac{dI_x}{I_x} = k' dx$$

$k'$  : coefficient d'absorption caractéristique du milieu absorbant à la longueur d'onde de travail  $\lambda$ .

En intégrant entre les limites  $\ell = 0$  et  $\ell$ , correspondant respectivement aux intensités incidente  $I_0$  et transmise  $I$  (Figure 1) :

$$\int_{I_0}^I -\frac{dI_x}{I_x} = \int_0^\ell k' dx,$$

on obtient

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \ln \frac{I_0}{I} = k' \ell \quad \text{ou encore} \quad \log \frac{I_0}{I} = k \ell, \text{ avec } k = k' / 2,303$$

$k$  est le coefficient d'absorption, le rapport  $\frac{I}{I_0}$  est la transmittance ( $T$ ), et l'absorbance  $A$  est

définie par  $A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$ .

Si le milieu homogène est une solution d'un composé de concentration molaire  $c$  (mol  $L^{-1}$ ) dans un solvant transparent à la radiation  $\lambda$ , on obtient la loi de Beer :

$$k = \varepsilon c, \quad \text{où } \varepsilon \text{ est le coefficient d'absorption molaire (en } L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}.$$

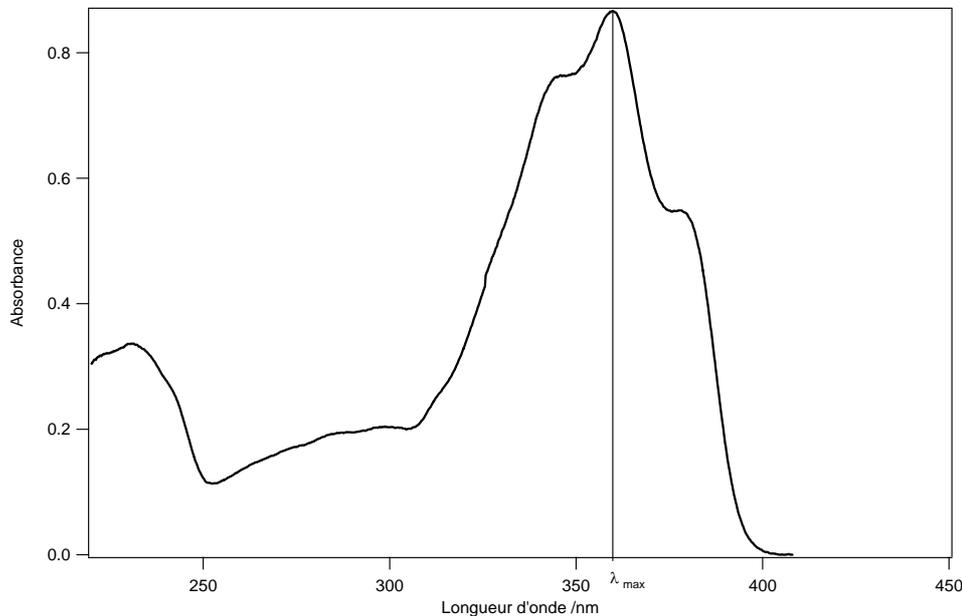
La loi de Beer-Lambert s'écrit alors :

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon c \ell, \quad \text{où } \ell \text{ s'exprime en cm.}$$

La loi de Beer-Lambert n'est valable qu'en lumière monochromatique et en solution assez diluée. De plus la dilution ne doit entraîner aucune modification chimique de la substance étudiée. Cette loi est additive sous condition que chaque substance obéisse elle-même à cette loi.

## 2. Courbes d'absorption. Point isobestique.

Un spectre d'absorption (Figure 2) représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente.



**Figure 2. Spectre d'absorption d'un colorant laser (POPOP)**

A toute longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance est proportionnelle à la concentration dans l'hypothèse où la loi de Beer-Lambert est vérifiée. En particulier, la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  correspond à un maximum d'absorption de la substance.

Soit une substance absorbante  $X$  susceptible de se transformer en un corps  $Y$ . Le spectre d'absorption de  $X$  est généralement très différent de celui de  $Y$ .

L'absorbance mesurée  $A$  est alors régie par :

$$A = \varepsilon_x [X] l + \varepsilon_y [Y] l,$$

où  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_y$  sont les coefficients d'absorption molaire de  $X$  et  $Y$ , respectivement.

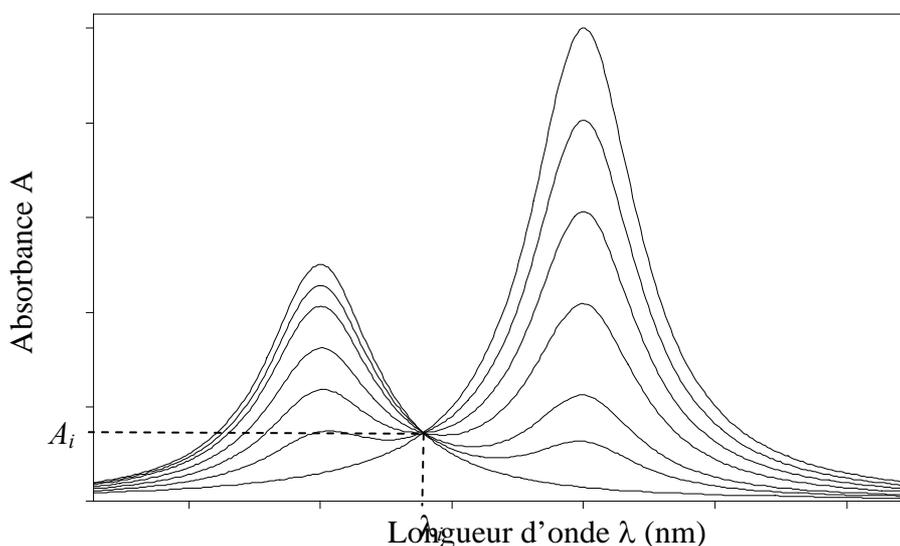
Si, à une longueur d'onde donnée  $\lambda_i$ , les spectres d'absorption sont indépendants des proportions respectives en  $X$  et  $Y$ , et se coupent en un même point, appelé *point isobestique* (Figure 3), cela signifie que les deux substances  $X$  et  $Y$  possèdent le même coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde :

$$\varepsilon_x (\lambda_i) = \varepsilon_y (\lambda_i) = \varepsilon (\lambda_i)$$

Par conséquent, l'absorbance mesurée s'écrit :

$$A = \varepsilon ([X] + [Y]) l = \varepsilon c l,$$

$c = [X] + [Y]$  si on considère  $c$  la concentration initiale en  $X$  partiellement transformée en  $Y$ .



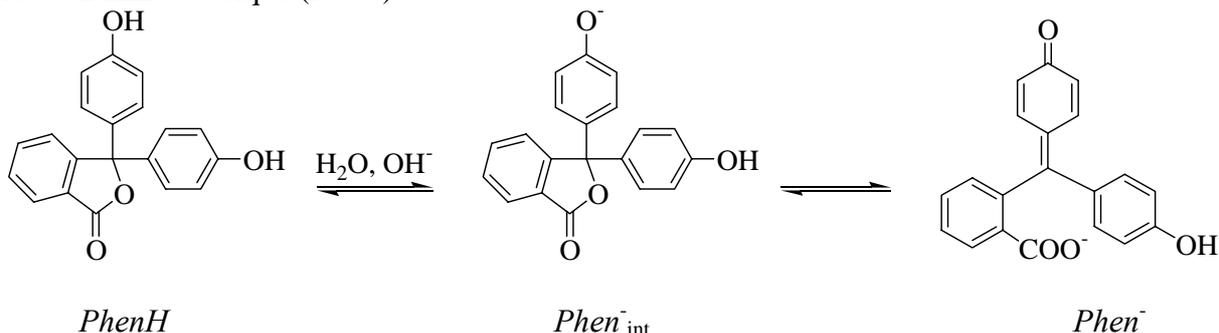
**Figure 3.**

Inversement, l'existence de ce point isobestique indique que, dans les différentes solutions, seules existent les formes  $X$  et  $Y$ , à l'exclusion de toute autre forme. Dans le cas contraire, cette troisième forme devrait avoir, à la longueur d'onde  $\lambda_i$ , le même coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  que  $X$  et  $Y$ , ce qui est peu probable.

### III. INDICATEUR COLORE

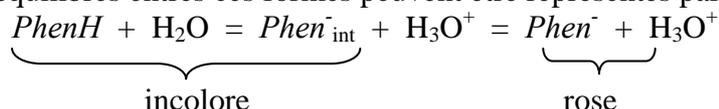
#### 1. Définition

Un indicateur coloré est un acide ou une base organique existant sous deux formes tautomères. Prenons l'exemple de la phénolphthaléine, incolore en milieu acide ( $PhenH$ ) et rose en milieu basique ( $Phen^-$ ) :



En milieu basique, l'équilibre tautomérique est très largement déplacé de la structure  $Phen^-_{int}$  vers  $Phen^-$ . L'intermédiaire initialement formé est instable et le système conjugué en résultant permet une délocalisation des électrons  $\pi$  sur un système assez vaste pour que le maximum de la bande d'absorption soit situé dans le visible. Une condition pour qu'une substance soit un bon indicateur coloré est que la proportion de la forme tautomérique non conjuguée (ici  $Phen^-_{int}$ ) soit faible.

Les équilibres entre ces formes peuvent être représentés par :



La constante d'ionisation s'écrit :

$$K_1 = \frac{a_{(H_3O^+)} a_{(Phen^-_{int})}}{a_{(PhenH)}} \quad (1)$$

L'activité de  $H_2O$  étant considérée comme étant égale à 1. et la constante d'équilibre entre les formes tautomères :

$$K_2 = \frac{a_{(Phen^-)}}{a_{(Phen^-_{int})}} \quad (2)$$

Le produit de ces deux constantes d'équilibre nous donne une autre constante  $K$  appelée constante de l'indicateur :

$$K_1 K_2 = K = \frac{a_{(H_3O^+)} a_{(Phen^-)}}{a_{(PhenH)}} \quad (3)$$

Dans un milieu de force ionique constante, obtenu par addition d'un sel indifférent en excès, les coefficients d'activité sont sensiblement constants et on peut remplacer les activités par les concentrations dans la loi d'action de masse. La constante obtenue dans le cas de la phénolphtaléine s'écrit :

$$K_c = \frac{[H_3O^+][Phen^-]}{[PhenH]} \quad (4)$$

Les deux formes  $PhenH$  et  $Phen^-$  ayant des colorations différentes, la couleur de la solution, à un  $pH$  donné, est déterminée par le rapport :

$$\frac{[Phen^-]}{[PhenH]} = \frac{K_c}{[H_3O^+]} \quad (5)$$

Ce rapport pouvant varier d'une façon continue par addition de base ou d'acide, la couleur de la solution change donc graduellement lorsque le  $pH$  varie.

## 2. Détermination du $pK$

La relation (4) peut s'écrire sous la forme :

$$pH = pK + \log \frac{[Phen^-]}{[PhenH]} \quad (6)$$

Si pour une solution donnée, le rapport des concentrations des espèces  $Phen^-$  et  $PhenH$  est inférieur à 100, c'est-à-dire  $pH < pK - 2$ , l'indicateur est pratiquement sous forme acide  $PhenH$ . La courbe d'absorption correspondante est alors celle de la forme acide. Au contraire, si ce même rapport est supérieur à 100, c'est-à-dire  $pH > pK + 2$ , l'indicateur est pratiquement sous forme basique  $Phen^-$ . La courbe d'absorption correspondante est alors celle de la forme basique.

a. Première méthode

Soit  $c$  la concentration totale en indicateur et  $\ell$  l'épaisseur de la solution traversée. A une longueur d'onde donnée,  $\varepsilon_{PhenH}$  et  $\varepsilon_{Phen^-}$  étant les coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique, l'absorbance sera :

- Pour la forme acide :  $A_{PhenH} = \varepsilon_{PhenH} [PhenH] \ell = \varepsilon_{PhenH} c \ell$  (7)

- Pour la forme basique :  $A_{Phen^-} = \varepsilon_{Phen^-} [Phen^-] \ell = \varepsilon_{Phen^-} c \ell$  (8)

- Pour une solution de  $pH$  intermédiaire :  $A = \varepsilon_{PhenH} [PhenH] \ell + \varepsilon_{Phen^-} [Phen^-] \ell$  (9)

avec  $[PhenH] + [Phen^-] = c$  (10)

A partir des relations (7), (8), (9) et (10), on déduit :

$$\frac{[Phen^-]}{[PhenH]} = \frac{A_{PhenH} - A}{A - A_{Phen^-}} \quad (11)$$

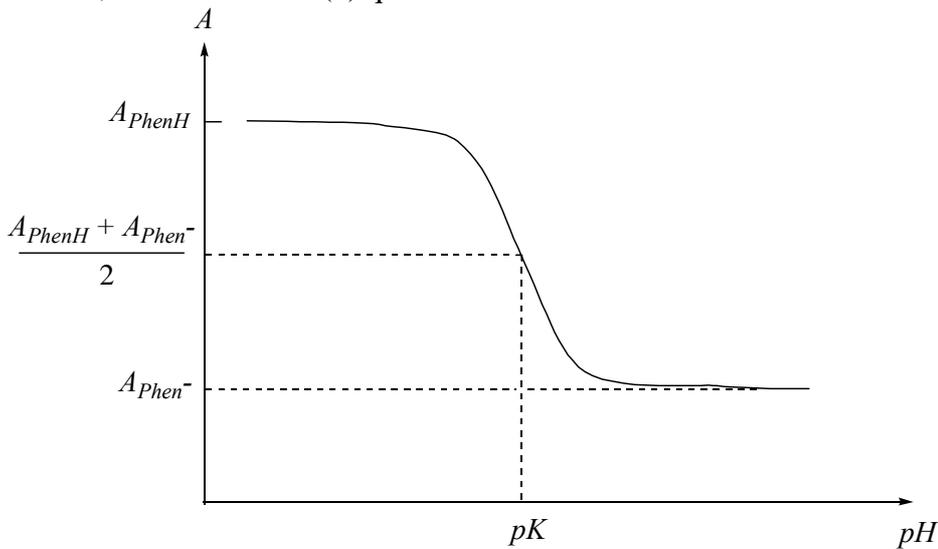
La relation (6) devient alors :

$$pH = pK + \log \frac{A_{PhenH} - A}{A - A_{Phen^-}} \quad (12)$$

Ainsi, la représentation graphique de  $pH$  en fonction de  $\log \frac{A_{PhenH} - A}{A - A_{Phen^-}}$  conduit à une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit la valeur de  $pK$ .

b. Seconde méthode

La courbe  $A = f(pH)$  tracée à une longueur d'onde déterminée présente deux paliers, l'un correspondant à la forme acide, l'autre à la forme basique (Figure 4). Selon le domaine, l'absorbance correspondante est donnée par les relations (7) et (8). Pour une solution de  $pH$  intermédiaire, c'est la relation (9) qui est suivie.



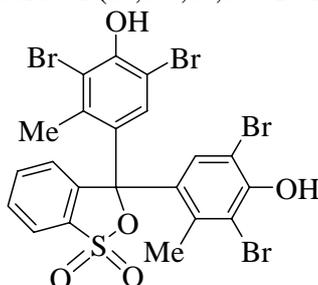
**Fig. 4.** Absorbance, mesurée à la longueur d'onde  $\lambda$ , d'un indicateur coloré en fonction du  $pH$  du milieu

En particulier, d'après la relation(6) le  $pH$  mesuré correspond au  $pK$  de l'indicateur lorsque  $[PhenH] = [Phen^-] = c / 2$ . On mesure alors  $A = (\epsilon_{PhenH} + \epsilon_{Phen^-}) \frac{c\ell}{2}$ , soit :  $A = \frac{A_{PhenH} + A_{Phen^-}}{2}$ .

La détermination graphique du point ayant cette ordonnée sur la courbe  $A = f(pH)$  conduit donc au  $pK$  de l'indicateur coloré.

#### IV. ETUDE D'UN INDICATEUR COLORE

On réalise l'étude du vert de bromocrésol (3',3'',5',5''-Tétrabromo-*m*-crésolsulfonephtaléine)



##### 1. Solutions utilisées:

- Vert de bromocrésol à 0,2 g L<sup>-1</sup> dans l'alcool
- Acide chlorhydrique 0,1 mol L<sup>-1</sup>
- Soude 0,1 mol L<sup>-1</sup>
- Chlorure de potassium 2 mol L<sup>-1</sup>
- Solutions-tampon  $pH$  4 et 7 (utilisées pour l'étalonnage du  $pH$ -mètre)

##### 2. Préparation des solutions

On prépare 8 solutions : une acide, une basique et six de  $pH$  intermédiaires. Tous les volumes sont exprimés en cm<sup>3</sup>. Les solutions sont préparées dans des fioles jaugées de 50 cm<sup>3</sup>. Numérotez les fioles jaugées de 1 à 8.

Prélevez 3 cm<sup>3</sup> de la solution de l'indicateur colorée. Versez 25 cm<sup>3</sup> de solution de KCl à 2 mol L<sup>-1</sup>.

Pour la fiole jaugée n° 1, complétez avec HCl à 0,1 mol L<sup>-1</sup> et pour la fiole jaugée n° 8, complétez avec NaOH à 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Pour les fioles jaugées numérotées de 2 à 7, complétez avec de l'eau distillée avant le col de la fiole puis ajoutez quelques gouttes de HCl ou de NaOH afin de réaliser une gamme de couleur régulière. Avant de compléter les fioles, montrez votre gamme de couleurs à l'enseignant.

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume prélevé de VBC	3	3	3	3	3	3	3	3
Volume de KCl (2 mol.L <sup>-1</sup> )	25	25	25	25	25	25	25	25
Volume de HCl (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	22	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	gouttes	0
Volume de NaOH (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	0							22
$pH$								

**Le tableau ci-dessus doit être présenté sur le compte-rendu.**

##### 3. Déterminer le $pH$ des huit solutions.

4. Enregistrer les spectres des fioles 1 et 8 avec l'eau distillée comme référence.
5. Tracer les deux spectres entre 410 et 650 nm sur le même graphe et repérer les longueurs d'onde des maxima d'absorption ainsi que celle du point isobestique.
6. Mesurer l'absorbance des différentes solutions pour les trois longueurs d'onde déterminées précédemment.

- Rappel sur l'utilisation du spectrophotomètre :

Régler le 0% compartiment vide et fermé.

Remplir une cuve avec le solvant et une cuve avec la solution (remplir le tube au moins à moitié et s'assurer que le repère du tube coïncide avec celui du compartiment).

Afficher la longueur d'onde initiale. Introduire la cuve contenant le solvant dans le compartiment et régler le 100% de T.

Mettre la cuve contenant la solution et déterminer l'absorbance de la solution.

A chaque changement de longueur d'onde, recommencer le réglage du 100% de T.

## V. COMPTE-RENDU

1. Etablir les équilibres d'ionisation et tautomérique de cet indicateur coloré.
2. Déterminer les longueurs d'onde des deux maxima d'absorption et du point isobestique.

Quelles sont les couleurs observées aux deux maxima d'absorption ? Commentaires.

Etablir le tableau suivant :

Solution n° :	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance mesurée à la longueur d'onde du maximum de la forme basique $\lambda_{\max} =$ couleur :	$A_A =$							$A_B =$
$\log \frac{A_A - A}{A - A_B}$								

3. Etablir le tableau suivant :

$$pH = pK + \log \frac{A_A - A}{A - A_B}$$

$\lambda_{\max} =$	Pente	ordonnée à l'origine	Coefficient de Corrélation	pK	pK moyen

Tracer les courbes  $pH = f(\log \frac{A_A - A}{A - A_B})$  aux deux maxima d'absorption et celle au point isobestique.. En déduire la valeur du pK de l'indicateur coloré.

4. Etablir le tableau suivant :

$$A = f(pH)$$

$\lambda_{\max} =$	pK	pK moyen

Tracer les courbes de  $A = f(pH)$  aux deux maxima d'absorption. En déduire la valeur du pK de l'indicateur coloré.

## MANIPULATION N° 3

### DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

#### 1. DETERMINATION DE R CONSTANTE DES GAZ PARFAITS

##### I. PRINCIPE

L'équation des gaz parfaits est :

$$PV = nRT$$

Elle sera appliquée à l'air contenu dans un ballon, afin de déterminer la valeur de R. Pour cela, il faut avoir connaissance de la pression atmosphérique P, du volume V du ballon, de la température T en Kelvin, ainsi que du nombre de moles d'air n contenu dans le ballon.

##### I.1. Détermination du volume du ballon

Pour la détermination de ce volume, il faut mesurer la masse d'air contenue dans le ballon, en le pesant vide d'air, puis rempli d'air. Soit  $\rho_0$  la masse volumique de l'air dans les conditions normales de pression et de température, pour une masse d'air donnée, m :

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0}$$

Soit  $\rho$  la masse volumique de l'air dans les conditions de la manipulation :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Avec  $\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$ , on effectue les corrections de pression et de température :

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Connaissant  $\rho_0$  et m, masse d'air contenu dans le ballon, ainsi que les conditions de pression et de température de l'expérience, on calcule V, volume du ballon qui contient l'air :

$$V = \frac{m}{\rho_0} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$$

##### I.2. Détermination du nombre de moles d'air n

$$n = \frac{m}{M_{\text{app}}}$$

$M_{app}$  est la masse molaire moléculaire apparente de l'air ;

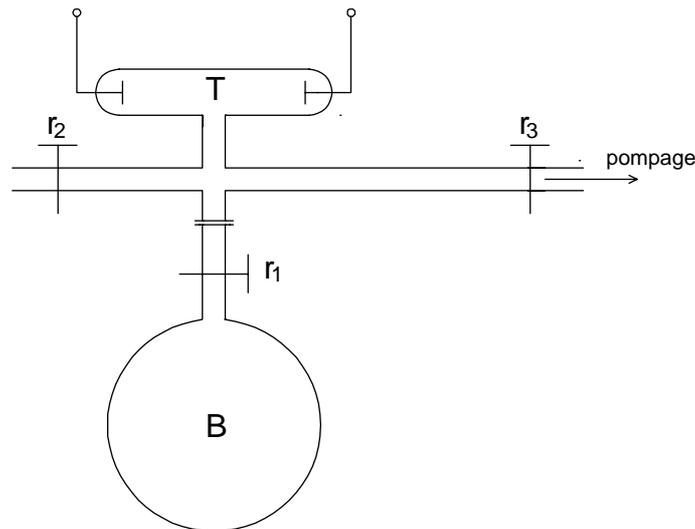
$$M_{app} = X_{O_2} \cdot M(O_2) + X_{N_2} \cdot M(N_2)$$

$X_{N_2}$  et  $X_{O_2}$  sont respectivement les fractions molaires du diazote et du dioxygène ( respectivement 0,8 et 0,2) dans l'air, de même que  $M(N_2)$  et  $M(O_2)$  correspondent à la masse molaire moléculaire de chacun des constituants de l'air (respectivement 28, et 32 g mol<sup>-1</sup>).  $M_{app}=28,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## II. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Nous utiliserons une rampe à vide, et une balance monoplateau, au dixième de milligramme.

### II.1. Rampe à vide



II.2. Le ballon B, muni d'un robinet  $r_1$ , se raccorde à la rampe à vide par un raccord rotulex. La mise en communication avec la pompe à vide a lieu à l'aide du robinet  $r_3$ . Le robinet  $r_2$  permet d'établir une entrée d'air dans le circuit. On contrôle la qualité du vide, à l'aide du tube témoin T. Lire la pression atmosphérique au baromètre. Noter la température de la salle.

### II.3. Balance de précision monoplateau

## III. MODE OPERATOIRE ET MANIPULATION

### III.1. Vidage de l'installation

- Fermer  $r_3$ .
- Mettre la pompe en marche.
- Fixer le ballon à la rampe.
- Le robinet  $r_2$  étant fermé, ouvrir les robinets  $r_1$  et  $r_3$ .
- Vider le système jusqu'à une pression de l'ordre du mm de mercure. Contrôler la pression à l'aide du tube témoin T :

Appuyer sur le bouton poussoir du transformateur. Quand le vide est suffisant, une décharge se produit dans le tube. Elle est accompagnée d'une émission de lumière violette. La zone d'ombre proche des électrodes doit avoir une longueur de quelques millimètres.

**Le tube fonctionne sous une tension de 1500 volts. NE PAS TOUCHER AUX CONNEXIONS ELECTRIQUES PENDANT SON FONCTIONNEMENT.**

Dès que le contrôle est effectué, relâcher le bouton poussoir.

### III.2. Mesure de masse

Le vide ayant été contrôlé, fermer les robinets  $r_1$  et  $r_3$ .

Ouvrir le robinet  $r_2$  et détacher le ballon. Le peser. Soit  $m_0$  la masse du ballon vide d'air.

Ouvrir alors le robinet  $r_1$ . On entend le sifflement de l'air pénétrant dans le ballon. Peser le ballon rempli d'air. Soit  $m_0'$  la masse du ballon plein d'air.

$$m = m_0' - m_0$$

## IV. COMPTE-RENDU

**Déterminer le volume du ballon, connaissant la masse volumique de l'air :**

$\rho_0 = 1,293 \text{ Kg m}^{-3}$ , dans les conditions normales ( $T_0 = 273\text{K}$  ;  $P_0 = 1\text{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ).

**Calculer le nombre de moles d'air contenu dans le ballon.**

**En déduire la valeur de R en unités S.I.: volume en  $\text{m}^3$ , pression en Pa, température en K.**

## 2. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DE L'EAU

### I. OBJECTIF

L'étude porte sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau. En mesurant la pression de la vapeur d'eau, à l'intérieur d'une bulle d'air emprisonnée dans une éprouvette graduée, on accède à l'enthalpie  $\Delta_{\text{vap}}H^0$ , et à l'entropie  $\Delta_{\text{vap}}S^0$ , de changement d'état. La pression de vapeur de l'eau est mesurée en fonction de l'évolution de la température, d'une part quand l'eau est chauffée, d'autre part quand l'eau est refroidie.

### II. PRINCIPE

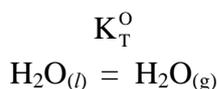
L'évaporation consiste à convertir un liquide en un gaz. Ce processus est endothermique : il est communément nécessaire de chauffer de l'eau pour qu'elle s'évapore.

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 > 0$$

La liquéfaction consiste en la transformation inverse : convertir un gaz en un liquide; il est communément nécessaire de refroidir la vapeur d'eau pour qu'elle se liquéfie. La transformation est exothermique.

$$\Delta_{\text{liq}}H^0 < 0$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = -\Delta_{\text{liq}}H^0$$



$$K_T^0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0}$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  est la pression partielle de la vapeur d'eau dans la bulle ;  $K_T^0$  est la constante d'équilibre à la température T. En faisant varier la température, on mesure une série de valeurs du volume V de la bulle. On en déduit les valeurs correspondantes de la constante d'équilibre.

Dans une bulle de gaz piégée dans l'eau, il y a de l'air, et de la vapeur d'eau. La quantité de matière (nombre de moles) d'air  $n_{\text{air}}$  piégée, est constante. Sa pression partielle,  $P_{\text{air}}$ , dépend de la température, et du volume de la bulle, selon l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P_{\text{air}} V = n_{\text{air}} RT$$

Par contre, la quantité de matière de vapeur d'eau est fonction de la température, de la pression, et du volume de la bulle. Connaissant le nombre de moles d'air, le volume de la bulle, et la température, on peut calculer  $P_{\text{air}}$  à chaque température.

Dans ce mélange de gaz, la pression totale,  $P_{\text{tot}}$ , est égale à la somme des pressions partielles :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{air}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

D'autre part, la pression totale,  $P_{\text{tot}}$ , est la somme de la pression atmosphérique,  $P_{\text{atm}}$ , et de la surpression,  $P_h$ , correspondant à la colonne d'eau de hauteur  $h$  comprise entre le bas du ménisque, et le niveau où le liquide est en contact avec l'atmosphère. La hauteur  $h$  varie quand le volume de la bulle varie. Il est donc nécessaire de mesurer la hauteur  $h$ , pour chaque valeur remarquable de la température.

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{atm}} + P_h$$

La connaissance de  $P_{\text{tot}}$  et de  $P_{\text{air}}$ , permet d'accéder à  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , donc à  $K_T^{\circ}$ .

La combinaison des équations (1) et (2) donne l'équation (3) :

$$\Delta_{\text{vap}} G_T^{\circ} = \Delta_{\text{vap}} H_T^{\circ} - T \Delta_{\text{vap}} S_T^{\circ} \quad (1)$$

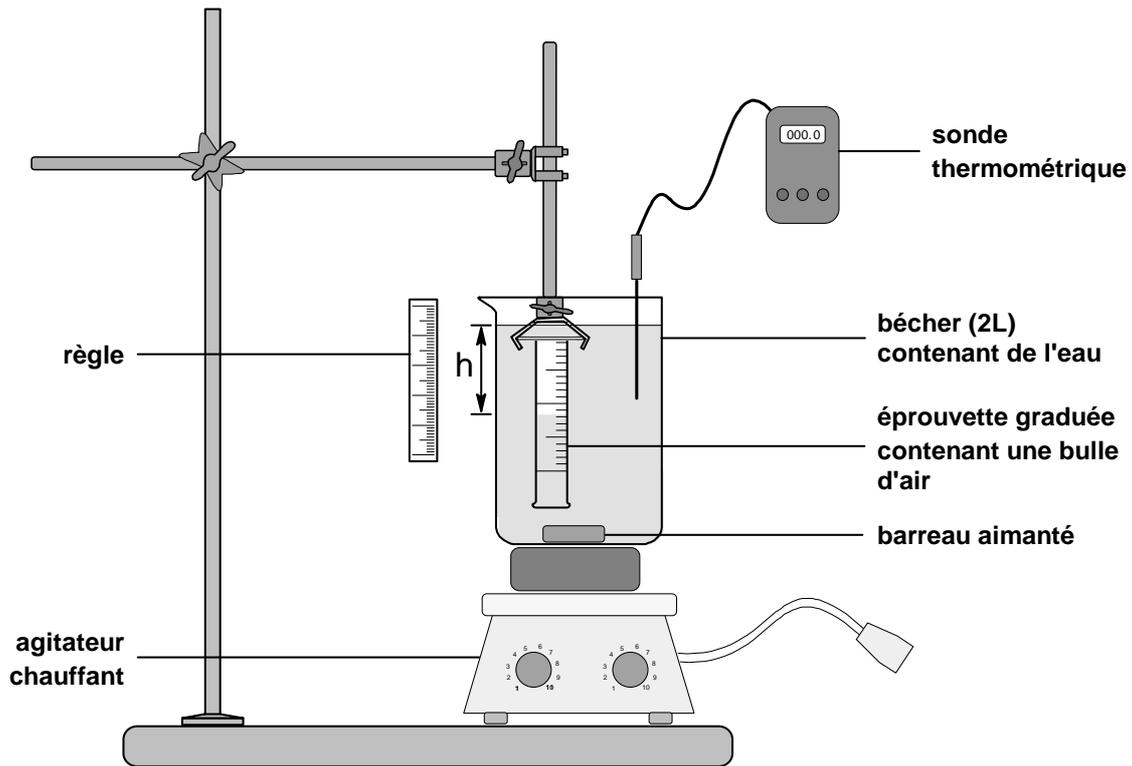
$$\Delta_{\text{vap}} G_T^{\circ} = -RT \ln K_T^{\circ} \quad (2)$$

$$\ln K_T^{\circ} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}} S^{\circ}}{R} \quad (3)$$

La courbe  $\ln K_T^{\circ} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent l'enthalpie et l'entropie de vaporisation.

### III. MODE OPERATOIRE

#### III.1. Montage



Remplir le bécher haut d'eau du service d'eau, jusqu'au trait de repère du bécher .

Poser le bécher sur l'agitateur magnétique chauffant.

Pour tenir l'éprouvette graduée on utilisera la pince d'un support de burette, dans laquelle sera fixée une seconde pince à deux doigts

Remplir d'eau l'éprouvette graduée de 10ml. La boucher avec le pouce, l'immerger dans le bécher, la renverser, et serrer sur son pied, la seconde pince à deux doigts. Cette pince, en position verticale, dans l'axe de l'éprouvette, est prise à son autre extrémité, dans les mâchoires de la première pince.

Après ces opérations, l'éprouvette doit être totalement immergée, fixée en position rigoureusement verticale. Introduire suffisamment d'air dans l'éprouvette graduée à l'aide d'un compte-gouttes, pour que le bas du ménisque affleure la graduation 4ml de l'éprouvette graduée.

Agiter l'eau à l'aide du barreau aimanté et de l'agitateur magnétique.  
Plonger la sonde thermométrique le long de l'éprouvette .

La règle permet de mesurer la distance  $h$  en centimètres, entre le bas du ménisque de la bulle, et la surface de l'eau en contact avec l'atmosphère ;  $h$  servira dans l'exploitation de la manipulation.

III 2) Première mesure.

Cette mesure permet de déterminer le nombre de moles d'air piégé dans la bulle. Introduire de la glace pilée, en plusieurs fois, par petites quantités, pour que la température soit **inférieure à 5°C**.

Dès que celle-ci commence à remonter, noter avec précision la température et le volume dans l'éprouvette, ainsi que h.

Chauffer.

III 3) Première série de mesures: **on chauffe l'eau de 5 °C à 85°C**.

Quand le volume du gaz atteint 4ml, noter la température du bain. Ensuite, relever la température chaque fois que le volume augmente de 0,5ml, jusqu'à 10ml. Noter les valeurs de h correspondant à celles de V et T.

Quand des bulles se forment dans l'eau, autour de l'éprouvette, utiliser un goupillon, afin de les chasser, et rendre la lecture des volumes plus aisée.

Arrêter le chauffage quand le volume atteint 10ml.

III 4) Seconde série de mesures: **on refroidit de 85°C à 50°C**.

#### **NE PAS CHAUFFER.**

Dix minutes après l'arrêt de chauffage, **UNE PAIRE DE GANTS** est utilisée pour soulever légèrement le bécher, et glisser une planchette entre l'agitateur et le bécher afin d'isoler celui-ci.

Relever la température pour un volume de 10ml, puis chaque fois que le volume diminue de 0,5ml.

Quand la température est redevenue inférieure à 70°C, un refroidissement convenable est obtenu, par addition régulière, de petites quantités de glace pilée. Attendre que toute la glace soit fondue avant d'effectuer une mesure. On notera les valeurs de h correspondant à celles de V et T.

Arrêter les mesures quand la température atteint 50°C.

### **III. EXPLOITATION**

III.1. Calcul de la pression dans la bulle d'air.

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{atm}} + P_h = P_{\text{atm}} (\text{Pa}) + h (\text{cm d'eau}) \times 98 (\text{Pa/cm d'eau})$$

III.2. Calcul du nombre de moles d'air emprisonné dans la bulle.

A moins de 5°C, la pression régnant dans la bulle est exclusivement due à la pression de l'air, à 1% près.

$$P_{\text{tot o}} = P_{\text{air}}$$

L'application de la loi des gaz parfaits donne le nombre de moles d'air par la mesure, à moins de 5°C.

$$n_{\text{air}} = \frac{P_{\text{air}} V}{RT}$$

Au dessus de 5°C,  $P_{\text{tot}}$  a deux composantes, cela permet de calculer  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{air}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_T^O = \left[ P_{\text{tot}} - \frac{n_{\text{air}}RT}{V} \right] / P^O$$

1) Sachant que la masse volumique de l'eau est  $10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ , et celle du mercure,  $13,6 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ , démontrer que la pression exercée par une colonne de 1,36cm d'eau est équivalente à 1mm Hg, et que la pression exercée par une colonne de 1cm d'eau est équivalente à 98 Pa.

2) Calculer  $n_{\text{air}}$

3) Pour la montée en température, établir un tableau contenant

$$T; \frac{1}{T}; V(\text{ml}); h(\text{cm}); P_{\text{tot}}; P_{\text{air}}; P_{\text{H}_2\text{O}}; K_T^O; \ln K_T^O.$$

4) Pour la descente en température, établir le même type de tableau :

$$T; \frac{1}{T}; V(\text{ml}); h(\text{cm}); P_{\text{tot}}; P_{\text{air}}; P_{\text{H}_2\text{O}}; K_T^O; \ln K_T^O.$$

Donner un exemple de calcul détaillé de  $P_{\text{tot}}; P_{\text{air}}; P_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $K_T^O$ .

5) Sur une même feuille de papier millimétré, tracer la droite,  $\ln K_T^O = f(T^{-1})$ , relative à la montée en température, et la droite relative à la descente en température.

Calculer  $\Delta_{\text{vap}}H^O$  et  $\Delta_{\text{vap}}S^O$  dans chacun des cas. Effectuer la moyenne pour annoncer le résultat final de chaque grandeur.

6) Interpréter le signe de  $\Delta_{\text{vap}}S^O$ .

7) Commenter les sources possibles d'erreur.

Données :  $P^O = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .



