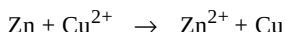


Utilisation d'une thermistance en calorimétrie

par M. SCHWING
Lycée G. de la Tour, 57000 Metz

Ayant eu connaissance de l'article de C. et F. KELLER, je propose d'effectuer la même expérience : détermination de l'enthalpie de la réaction des ions cuivre (II) sur le zinc :



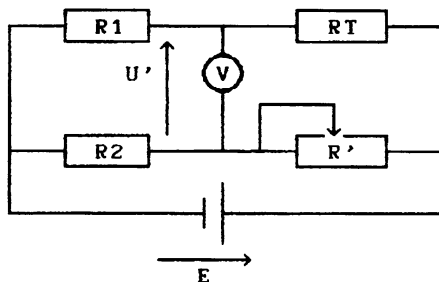
en utilisant un dispositif différent.

La réaction a lieu dans un calorimètre et les variations de température sont suivies à l'aide d'une thermistance insérée dans un pont de Wheatstone dont on enregistre la tension de déséquilibre. Les variations de cette tension pourront plus facilement être suivies (enregistreur, entrée analogique d'une interface) que celles de la résistance de la thermistance.

La grande sensibilité du dispositif permet d'enregistrer des variations de température de faible amplitude (moins de 5°C) et donc de travailler au voisinage de la température ambiante.

1. ÉTUDE DE LA FONCTION DE DÉSÉQUILIBRE D'UN PONT DE WHEATSTONE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

La thermistance de résistance R_T est insérée dans une des branches du pont et plonge dans le calorimètre :



La tension U' est donnée par la relation :

$$U' = E \frac{R_1 R' - R_2 R_T}{(R_1 + R_T)(R_2 + R')}$$

Une étude préalable de la thermistance a permis d'établir que sa résistance varie avec la température selon :

$$R_T = A \exp(B/T) \quad \text{avec : } A = 5.45 \cdot 10^{-6} \text{ k}\Omega \quad \text{et : } B = 4091 \text{ K.}$$

A l'aide de la résistance variable R' , on équilibre le pont alors que la température est égale à T_0 (température initiale).

Si la température varie, R_T et U' varient. Compte tenu des valeurs de :

$$R_1 = R_2 = 3.86 \text{ k}\Omega$$

$$E = 2 \text{ V}$$

$$R' = R_T(T_0)$$

on obtient les résultats suivants (simulation) :

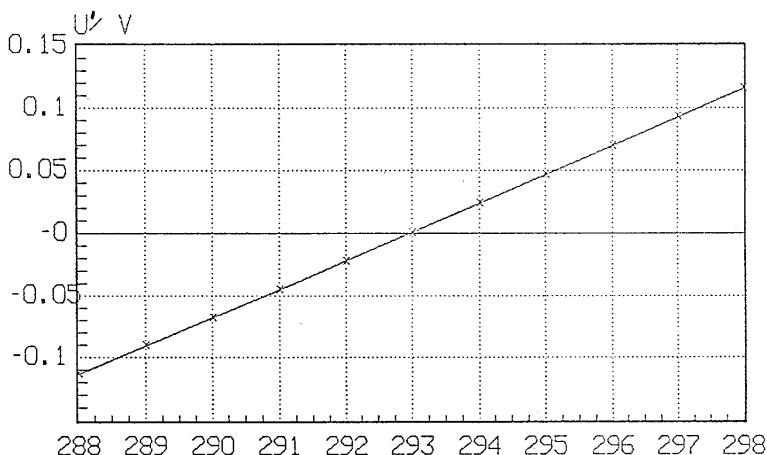


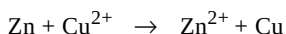
Figure 1 : Tension de déséquilibre

$$U' = 2.29 \cdot 10^{-3} T - 6.71 \quad (U' \text{ exprimée en V}).$$

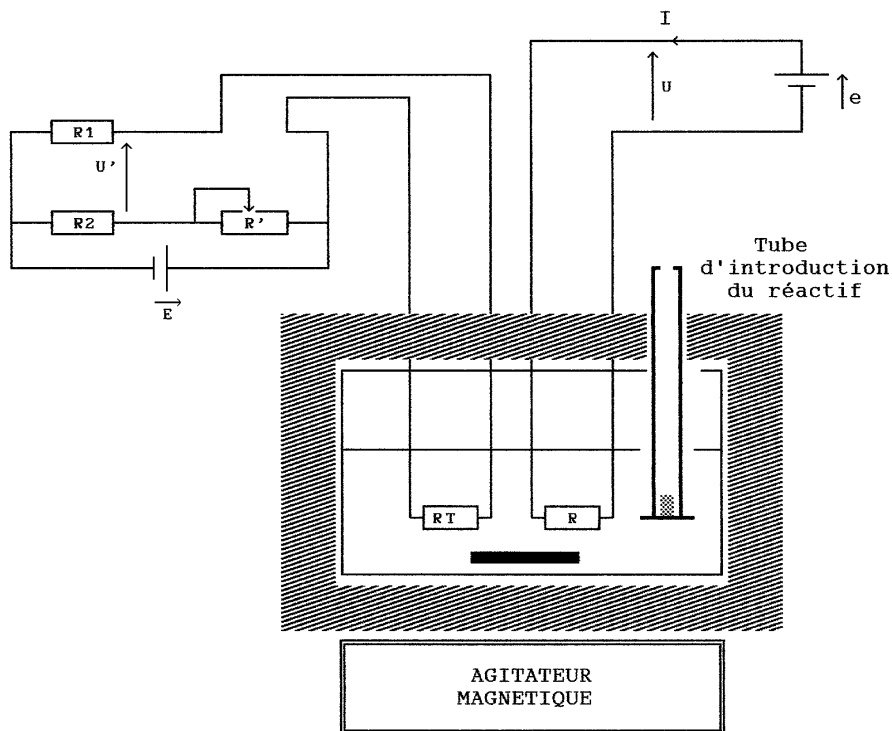
Conclusion : Pour des variations de température ΔT de quelques K, la variation $\Delta U'$ de la tension U' est proportionnelle à ΔT .

2. UTILISATION DE CE DISPOSITIF EN CALORIMÉTRIE (LORSQUE LES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE SONT FAIBLES)

Détermination de l'enthalpie de la réaction :



On réalise le montage suivant :



qui comporte en plus de la thermistance et du pont de Wheatstone, une résistance chauffante et un tube dans lequel un des réactif (le zinc) est maintenu à la température du milieu réactionnel.

Ce réactif sera introduit dans le mélange réactionnel (100 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) en exerçant une surpression à l'autre extrémité du tube à l'aide d'une seringue de 50 mL.

Déroulement de l'expérience :

- Introduire 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration molaire $c = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (à température ambiante) dans le calorimètre.
- Mettre en place le tube bouché contenant environ 1 g de zinc.
- Équilibrer le pont à l'aide de la résistance variable.
- Enregistrer la tension U' .
- Introduire le zinc dans le mélange réactionnel : on crée une surpression à l'aide d'une seringue de 50 ml : le bouchon et la poudre de zinc sont expulsés dans la solution.
- Lorsque la température ne varie plus, mettre le générateur de f.é.m. e en route.

On fournit une énergie électrique UIt au calorimètre et à son contenu.

Noter les valeurs de U et I .

Chronométrer la durée t du chauffage.

On obtient les résultats suivants : (page suivante)

3. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les deux sauts de tensions $\Delta U'_1$ et $\Delta U'_2$ sont proportionnels aux variations de température ΔT_1 et ΔT_2 consécutives respectivement à la réaction et au chauffage (cf. § 1).

Si Q_1 et Q_2 désignent les quantités de chaleur mises en jeu, on a :

$$Q_1 = C \Delta T_1 \quad \text{et} \quad Q_2 = C \Delta T_2$$

C : capacité thermique du calorimètre et de son contenu :

$$\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = \frac{\Delta U'_1}{\Delta U'_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{-\Delta_r H / n(\text{Cu}^{2+})}{UIt}$$

Remarque : la relation $U' = f(T)$ n'a été étudiée que pour mettre en évidence la sensibilité et la linéarité du dispositif (dans le domaine de température exploré). Elle n'est pas utilisée dans nos calculs.

Résultats de l'expérience (Figure 2) :

$$\Delta U'_1 = 120 \cdot 100/250 = 48 \text{ mV} \quad ; \quad \Delta U'_2 = 90 \cdot 100/250 = 36 \text{ mV}$$

$$\Delta_r H = - \frac{48 \cdot 2.54 \cdot 5.74 \cdot 60}{36 \cdot 5.0 \cdot 10^{-3}} = -232 \text{ kJ/mol.}$$

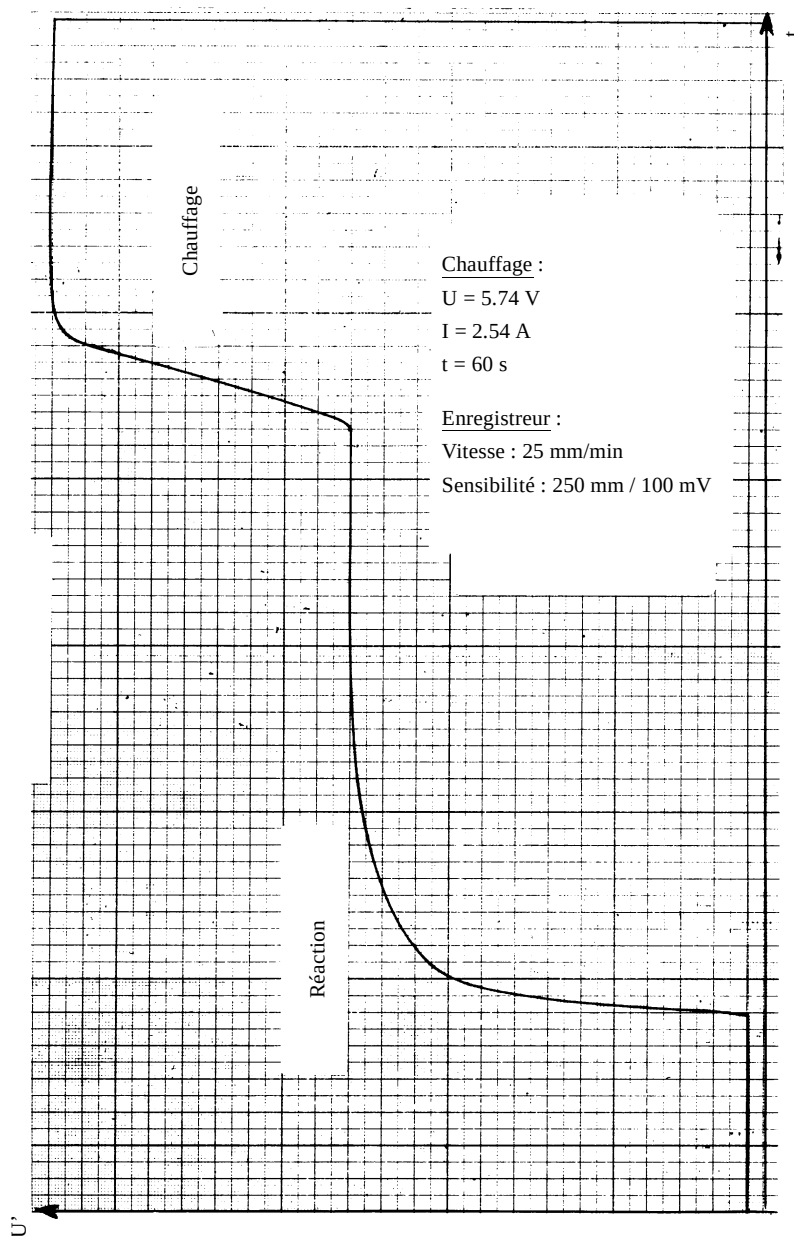


Figure 2

Remarque : $\Delta U'_1 + \Delta U'_2 = 84 \text{ mV}$.

On est bien dans le domaine de linéarité de la Figure 1.

CONCLUSION

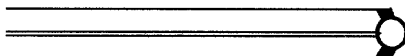
J'utilise ce dispositif depuis quelques années dans les T.P. de TF7. Il peut également être utilisé pour réaliser des dosages enthalpiques : la solution à doser se trouve dans le calorimètre et le réactif titrant est introduit avec un débit constant dans le milieu réactionnel*.

* Actes des journées I.P.S.P. Marseille 1992.

Annexe

RENSEIGNEMENTS PRATIQUES

- Le pont de Wheatstone est réalisé sur un circuit imprimé et la résistance R' est constituée d'une résistance fixe de $1\text{ k}\Omega$ en série avec un potentiomètre «10 tours» de $10\text{ k}\Omega$.
- Les connexions de la thermistance avec les fils sont réalisées à l'intérieur d'un tube de verre ; l'étanchéité est assurée à l'aide d'araldite.



Au bout de quelques séances de T.P., il arrive que la thermistance souffre de son séjour dans des solutions aqueuses. Il est bon d'en avoir en réserve.

- Le tube d'introduction des réactifs solides est un tube de verre de 10 mm de diamètre. Le bouchon est un bouchon en matière plastique utilisé pour fermer les étuis de thermomètre. Il doit être enfoncé de façon à pouvoir être expulsé facilement lors de l'appui sur le piston de la seringue.
- Calorimètre : LEYBOLD (référence : 38416).

BIBLIOGRAPHIE

– B.U.P n° 718, page 1375.