TP de chimie n°3 :
Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Capacités expérimentales :

- *Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise.*
- *Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.*
- *Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure.*
- *Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B).*
- ***Capacité numérique** : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire simulation de Monte-Carlo – permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.*
- *Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés.*
- ***Capacité numérique** : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation de Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude sur les paramètres du modèle.*
- *Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.*

Introduction

On cherche à déterminer l'enthalpie standard de la réaction exothermique suivante :

$$H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O \qquad \Delta_r H°$$

Pour cela vous avez à disposition :

- un calorimètre qui devra contenir **au moins *300 mL*** de solution afin que la sonde thermométrique soit correctement immergée à l'intérieur.
- des solutions de soude de concentration *1 mol.L^{-1}* et d'acide chlorhydrique à la concentration de *2 mol.L^{-1}*.
- un thermomètre
- verrerie classique
- une balance afin de peser les solutions, la précision de la balance étant meilleure que celle des éprouvettes graduées. Le volume sera obtenu en supposant les solutions suffisamment diluées pour assimiler leur masse volumique à celle de l'eau pure notée ρ.
- La capacité thermique massique des solutions diluées sera assimilée à celle de l'eau pure notée c_e.

I/ Manipulation

1. Placer le calorimètre sur la balance et réaliser la tare. Verser $\boldsymbol{V_0 = 300\ mL}$ (soit *300 g*) de solution de soude *1 mol.L*$^{-1}$ dans le calorimètre. Fermer le calorimètre. Relever la température initiale T_0 lorsqu'elle est stabilisée.
2. En utilisant l'éprouvette, verser des portions de *20 ml (20 g)* de la solution d'acide chlorhydrique $\boldsymbol{C_T = 2\ mol.L^{-1}}$ dans le calorimètre. Fermer, agiter, attendre l'équilibre thermique et relever la température après chaque ajout.
3. Pour chaque ajout, reporter dans le tableau du programme Python « *tracé points expérimentaux»* la valeur ***V*** du volume d'acide chlorhydrique versé depuis l'état initial ainsi que la température ***T*** correspondante, relevée après stabilisation.
4. Poursuivre les ajouts jusqu'à environ *V = 250 mL.*

II/ Exploitation des résultats

→ *programme « tracé points expérimentaux»*

1. Pour un volume ***V*** de solution d'acide ajoutée, détailler le bilan enthalpique et les hypothèses permettant d'obtenir $\boldsymbol{\Delta_r H°}$. Distinguer les cas $V < V_{eq}$ et $V > V_{eq}$ où V_{eq} désigne le volume d'acide versé pour obtenir l'équivalence du dosage.
2. Montrer qu'en traçant en ordonnée la grandeur $Y = (T - T_0).(V_0 + V).\rho.\frac{c_e}{C_T}$, en fonction du volume V en abscisse, on obtient une droite. Expliquer comment accéder alors à la valeur de $\boldsymbol{\Delta_r H°}$.
3. Faire une estimation des erreurs de mesure sur les paramètres V_0, V, T sous forme de demi-intervalle ; rentrer leurs valeurs dans le programme Python « *tracé points expérimentaux »* lignes 14, 15 et 16 et expliquer l'origine de la formule permettant d'en déduire l'erreur notée DY sur la grandeur Y, à la ligne 25 du programme.
4. Commenter l'allure de la courbe obtenue en distinguant les deux portions ($V < V_{eq}$ et $V > V_{eq}$).

III/ Détermination de l'enthalpie standard de réaction

→ *programme « ajustement affine »*

Le programme « ajustement affine » sera appliqué dans la zone $V < V_{eq}$. *Il utilise la fonction « Polyfit » qui cherche la droite donnant le meilleur accord avec le nuage de points expérimentaux.*

1. Recopiez dans les tableaux de mesures V et T, uniquement les valeurs représentées par des points alignés sur la courbe expérimentale, pour $V < V_{eq}$. Reportez les valeurs des demi-intervalles d'erreur sur les paramètres V, V_0 et T.
2. Compléter la fin du programme à la ligne 48 afin de faire afficher la valeur de l'enthalpie de réaction $\boldsymbol{\Delta_r H°}$ en kJ.mol^{-1} avec son unité.

3. Quel renseignement apporte le graphe donnant les résidus ? Quelle conclusion peut-on en tirer ici ?

IV/ Détermination de l'incertitude type sur l'enthalpie standard de réaction

→ programme « ajustement affine_MC »

*Le programme « **ajustement affine_MC** » utilise la simulation de Monte Carlo qui crée pour chaque couple de valeurs expérimentales (V,Y) un tirage aléatoire de Nrd valeurs des grandeurs V et Y à l'intérieur des intervalles de demi largeurs respectives DV et DY contenant les mesures probables. La fonction Polyfit permet de réaliser un ajustement affine pour chaque tirage aléatoire et fournit Nrd valeurs de la pente dont ont peut calculer la moyenne et l'écart-type qui sont respectivement liés à la valeur moyenne de $\Delta_r H°$ et à son incertitude type **$u(\Delta_r H°)$.***

1. Compléter les lignes 51, 52, 53 et 57 du programme.
2. Recopier dans les tableaux V et T les valeurs utilisées pour l'ajustement affine, ainsi que les demi-intervalles d'erreur sur V_0, V et T.
3. Donner la valeur de $\Delta_r H°$ avec son incertitude type **$u(\Delta_r H°)$**.
4. En déduire la valeur de l'enthalpie de formation de l'ion HO^- en solution aqueuse.

Données :

- *capacité thermique massique de l'eau liquide :* $c_e = 4{,}18\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$
- *masse volumique de l'eau liquide :* $\rho = 1\ g.cm^{-3}$
- *enthalpies standard de formation* $\Delta_f H\left(kJ.mol^{-1}\right)$ *:* $H_2O_{(l)}$: -286; H^+ : 0.

Fiches de sécurité			
Produits chimiques	Mentions H	Conseils P	Pictogrammes
Solution d'hydroxyde de sodium	290-314	280-303 + 361 +353 + 304 + 340 + 310-305 + 351 +338	
Solution d'acide chlorhydrique	290-314-335	261-280-305-+351+338-310	