TP 06 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction (thème chimie)

1 Détermination de la capacité calorifique du calorimètre par la méthode des mélanges

1.1 Protocole de la méthode des mélanges

1.2 Étude théorique

1. On définit le système $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_{\text{calo}}$ avec
   - Σ_1 la masse $m_1 = 200\,\text{g}$ d'eau de température initiale T_{1i} ;
   - Σ_2 la masse $m_2 = 200\,\text{g}$ d'eau de température initiale T_{2i} ;
   - Σ_{calo} les parois internes du calorimètre et ses accessoires de capacité thermique C_{calo}.

   Σ subit une transformation adiabatique et isobare, donc d'après le premier principe $\Delta H_\Sigma = Q = 0$.
   Par extensivité de H, on a

$$\Delta H_\Sigma = \Delta H_{\Sigma_1} + \Delta H_{\Sigma_2} + \Delta H_{\Sigma_{\text{calo}}}$$

   Chaque sous-système est une phase condensée incompressible et indilatable (PCII) subissant une variation de température, donc

$$m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_{1i}) + m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_{2i}) + C_{\text{calo}}(T_f - T_{1i}) = 0$$

   soit $\boxed{C_{\text{calo}} = -\dfrac{m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_{1i}) + m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_{2i})}{T_f - T_{1i}}}$

1.3 Mesures et résultat

- La résolution de l'éprouvette graduée est $t = 2\,\text{ml}$ correspondant à une masse $m_t = 2\,\text{g}$. Donc on prend $\Delta m = 2\,\text{g}$.
- On implémente la méthode Monte-Carlo en simulant de la variabilité sur T_{1i}, T_{2i}, T_f, m_1 et m_2. On obtient

$$\boxed{C_{\text{calo}} = 197\,\text{J K}^{-1} \qquad (u(C_{\text{calo}}) = 47\,\text{J K}^{-1})}$$

2 Détermination d'enthalpies standard de réaction

2.1 Enthalpie de réaction d'oxydoréduction

Bilan enthalpique

2. La réaction d'oxydoréduction est

$$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} = \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + \text{Cu(s)} \quad K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

   En appliquant la formule de Nersnt à 25 °C :

$$E_1 = E_1^\circ + 0,03\log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}) \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^\circ + 0,03\log([\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}})$$

   À l'équilibre, $E_1 = E_2$, soit

$$\boxed{K^\circ = 10^{\dfrac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,03}} \approx 5 \times 10^{36} \gg 1}$$

   La réaction est quantitative. C'était prévisible car $\Delta E^\circ > 0{,}1\,\text{V}$.
3. On calcule les quantités de matière des réactifs :

$$n(\text{Zn}) = \frac{m}{M(\text{Zn})} = \frac{6}{65,4} = 9{,}2 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = CV = 0,3 \times 0,2 = 6 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

   On a bien que le réactif limitant est Cu^{2+}. L'avancement maximal est donc

$$\boxed{x_{\max} = 6 \times 10^{-2}\,\text{mol}}.$$

4. Le système considéré est la calorimètre Σ_{calo} et tout ce qu'il y a à l'intérieur.
   L'enthalpie étant une fonction d'état, on décompose l'évolution en deux étapes :
   - réaction chimique à T_i d'avancement $x_{\max}$:

$$\Delta H_1 = x_{\max}\Delta_r H^\circ(T_i)$$

   - élévation de température du système chimique et du calorimètre. En négligeant la capacité thermique des solides, le système est équivalent à une masse $m_{\text{liq}} = 300\,\text{g}$ et le calorimètre de capacité thermique C_{calo}. On en déduit

$$\Delta H_2 = (m_{\text{liq}} c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}})\,(T_f - T_i)$$

D'où la variation d'enthalpie

$$\boxed{\Delta H = x_{\max}\Delta_r H^\circ(T_i) + (m_{\text{liq}}c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}})\,(T_f - T_i)}$$

Remarque : On notera ensuite l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, car on se place dans l'approximation d'Ellingham, donc elle est supposée indépendante de la température.

5. Par application du premier principe au système constitué du calorimètre et de ce que l'on y a introduit :

$$\Delta H = Q = 0 \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta_r H^\circ = -\frac{(m_{\text{liq}}c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}})\,(T_f - T_i)}{x_{\max}}}$$

Mesures et résultat

- On mesure

$$T_i = 22{,}3\ ^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad T_f = 32{,}1\ ^\circ\text{C}$$

Les incertitudes maximales sur les températures restent les mêmes. Par contre le volume de solution ayant été prélevé avec une éprouvette graduée de 500 mL, l'incertitude est de 5 mL (une demi-graduation).
On détermine l'incertitude sur $\Delta_r H^\circ$ par simulation Monte Carlo et on obtient

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -237\,\text{kJ mol}^{-1} \qquad (u(\Delta_r H^\circ) = 13\,\text{kJ mol}^{-1})}$$

- Par application de la loi de Hess, on a

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Zn}^{2+}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cu}^{2+}) = -218{,}6\,\text{kJ mol}^{-1} < 0$$

On a une réaction exothermique, cohérente avec une élévation de température.
On rappelle que Zn(s) et Cu(s) sont des états standard de référence, donc d'enthalpie de formation nulle.

- On calcule l'écart normalisé :

$$\boxed{EN = \frac{|-237 + 219.6|}{13} = 1,43 < 2}$$

L'écart-normalisé étant inférieur à 2, on conclut que notre mesure est compatible avec la valeur tabulée.

2.2 Enthalpie de réaction acido-basique

Bilan enthalpique

6. On étudie la réaction entre un acide fort et une base forte

$$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O(l)} \qquad K = K_e^{-1} = 10^{14} \gg 1$$

Les réactifs ayant été introduits en proportion stœchiométrique, on a

$$\boxed{x_{\max} = CV = 0{,}2\,\text{mol}}$$

On procède comme précédemment pour le bilan enthalpique :

$$\Delta H = x_{\max}\Delta_r H^\circ + ((m_1 + m_2)c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}})(T_f - T_i)$$

avec $m_1 = m_2 = 200\,\text{g}$ la masse totale de liquide.
Le système subit une transformation isobare et adiabatique, donc $\Delta H = 0$, soit

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -\frac{((m_1 + m_2)c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}})(T_f - T_i)}{x_{\max}}}$$

Mesures et résultat

- On mesure les volumes d'eau avec une incertitude maximale $\Delta m = 2\,\text{g}$. On relève les températures

$$T_i = 22{,}3\ ^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad T_f = 28{,}4\ ^\circ\text{C}$$

On simule la variabilité par méthode Monte Carlo, et on obtient

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -56{,}9\,\text{kJ mol}^{-1} \qquad (u(\Delta_r H^\circ) = 4{,}1\,\text{kJ mol}^{-1})}$$

- Par application de la loi de Hess, on a

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-) = -56\,\text{kJ mol}^{-1} < 0$$

On a une réaction exothermique, cohérente avec une élévation de température.
On rappelle que H^+ est un état standard de référence, donc d'enthalpie de formation nulle.

- On calcule l'écart normalisé :

$$\boxed{EN = \frac{|-56 + 56.9|}{4.1} = 0,22 < 2}$$

L'écart-normalisé étant inférieur à 2, on conclut que notre mesure est compatible avec la valeur tabulée.