

**ENTHALPIE STANDARD DE REACTION****1) Bilan enthalpique**

Le but est de mesurer une **enthalpie standard de réaction** (notée  $\Delta_r H^\circ$  en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), en utilisant un réacteur **adiabatique** (qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur) et **isobare** (on travaille à  $P_{atm} \approx P^0 = 1 \text{ bar}$  constante) c'est-à-dire un calorimètre. On a vu dans le cours de thermochimie que l'enthalpie standard de réaction représente la **quantité de chaleur fournie ou absorbée par la réaction chimique par unité d'avancement** (pour un avancement  $\xi = 1 \text{ mol}$ )

Dans un calorimètre de capacité thermique propre  $C_{cal}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) on réalise une transformation chimique (ici une réaction acide base) d'un système évoluant selon une équation de réaction bilan donnée. La réaction choisie est **exothermique** et totale dans le

sens  $\rightarrow$ , sous pression atmosphérique. La réaction libère donc de l'énergie thermique et cette énergie sert à échauffer le système globale=calorimètre+solution. Il n'y a pas de fuite à l'extérieur car le modèle est adiabatique. En toute rigueur, un calorimètre n'est jamais parfaitement isolant et il y a toujours des fuites sur une longue période.

La premier principe de la thermodynamique pour un avancement de la réaction  $\xi_f$ , donne en l'absence de fuites thermiques :

$$Q_p = 0 = \Delta H_{\text{syst}} = \xi_f \Delta_r H^\circ + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

$$\xi_f \Delta_r H^\circ + (C_{cal} + C_{sol}) \Delta T = 0$$

La mesure de  $\Delta T = T_f - T_i$  conduit alors aisément à la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  si on connaît au préalable la capacité thermique du calorimètre  $C_{cal}$  et celle de la solution  $C_{sol}$ .

**2) La sonde thermométrique**

Elle est reliée par l'interface ORPHY GTI à l'ordinateur.

Réglages :

- mode : temporel et abscisse : temps
- synchronisation : clavier ; cela permet de démarrer l'acquisition
- balayage : durée = 8 min, nombre = 50,  $\delta t = 10 \text{ s}$ ; cocher durée approximative.
- grandeur mesurée dans fenêtre en bas à droite de l'écran : capteur température 0 - 100°C EA6 prise C
- Etalonner ORPHY : étalonnage non interactif.

Tension (volt)                      température °C

1	0	0
2	1	100

**3) Détermination de la capacité thermique du calorimètre**

 Mesurer précisément les masses d'eau par double pesée en utilisant l'enceinte intérieure comme récipient.

 Verser  $m_1 = 150 \text{ g}$  environ d'eau froide dans le calorimètre. Déclencher l'acquisition.

 Mesurer la température  $T_1$  du calorimètre et de l'eau après équilibre thermique.

 Au bout de 2 min environ, ajouter rapidement une masse  $m_2 = 150 \text{ g}$  environ d'eau chaude de température  $T_2$  à mesurer. Noter la nouvelle température d'équilibre  $T_3$ .

Le premier principe donne:

$$(C_{\text{cal}} + m_1 C_{\text{e, mas}})(T_3 - T_1) + m_2 C_{\text{e, mas}}(T_3 - T_2) = 0$$

 En déduire  $C_{\text{cal}}$ .

$C_{\text{e, mas}} = 4180 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  est la capacité thermique massique de l'eau liquide. Pour la solution en prendra :  $C_{\text{sol}} = m_{\text{sol}} C_{\text{e, mas}}$ .

On parle souvent de **la valeur en eau du calorimètre**. Cela revient à assimiler, d'un point de vu thermique, le calorimètre à une masse  $\mu$  d'eau liquide pour pouvoir écrire  $C_{\text{cal}} = \mu C_{\text{e, mas}}$ .

 En déduire  $\mu$ .

#### **4) Réaction acide base** : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r H^0 = ?$

La soude à  $1.0 \text{ mol.L}^{-1}$  et l'acide chlorhydrique à  $1.0 \text{ mol.L}^{-1}$  doivent être à la même température ambiante. Les volumes sont mesurés avec des fioles jaugées.

 Verser 100 mL d'acide dans le calorimètre, placer la sonde puis déclencher l'acquisition.

 Au bout de 2 min, ajouter la soude (100 mL) lentement et régulièrement (pendant 50 s environ) en agitant doucement.

 Tracer la courbe  $T(t)$ .

#### **5) Interprétation**

 Calculer l'avancement  $\xi_f$  et en déduire  $\Delta_r H^0$ .  $6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Comparer à la valeur tabulée :  $\Delta_r H^0 \approx -57 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , grandeur mesurée à température ambiante.