

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 $P_{atm} \simeq P^0 = 1 \text{ bar}$ 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 totale 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 ξ_f , donne en l'absence de fuites thermiques :

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

$$\xi_f \Delta_r H^\circ + \underbrace{(C_{cal} + C_{sol}) \Delta T}_{\Delta H_{\text{échauffement}}} = 0$$

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 (totale) 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 :

a) mode : temporel et abscisse : temps.

b) synchronisation : clavier ; cela permet de démarrer l'acquisition.

c) balayage : durée = 20 min environ (à vous de voir), nombre = 120, $\delta t = 10 \text{ s}$; cocher durée approximative.

d) grandeur mesurée dans fenêtre en bas à droite de l'écran :

capteur température 0 - 100°C EA6 prise C

e) 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 $m_2 = 150$ 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_{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 : $C_{\text{sol}} = m_{\text{sol}} c_{\text{e, mas}}$.

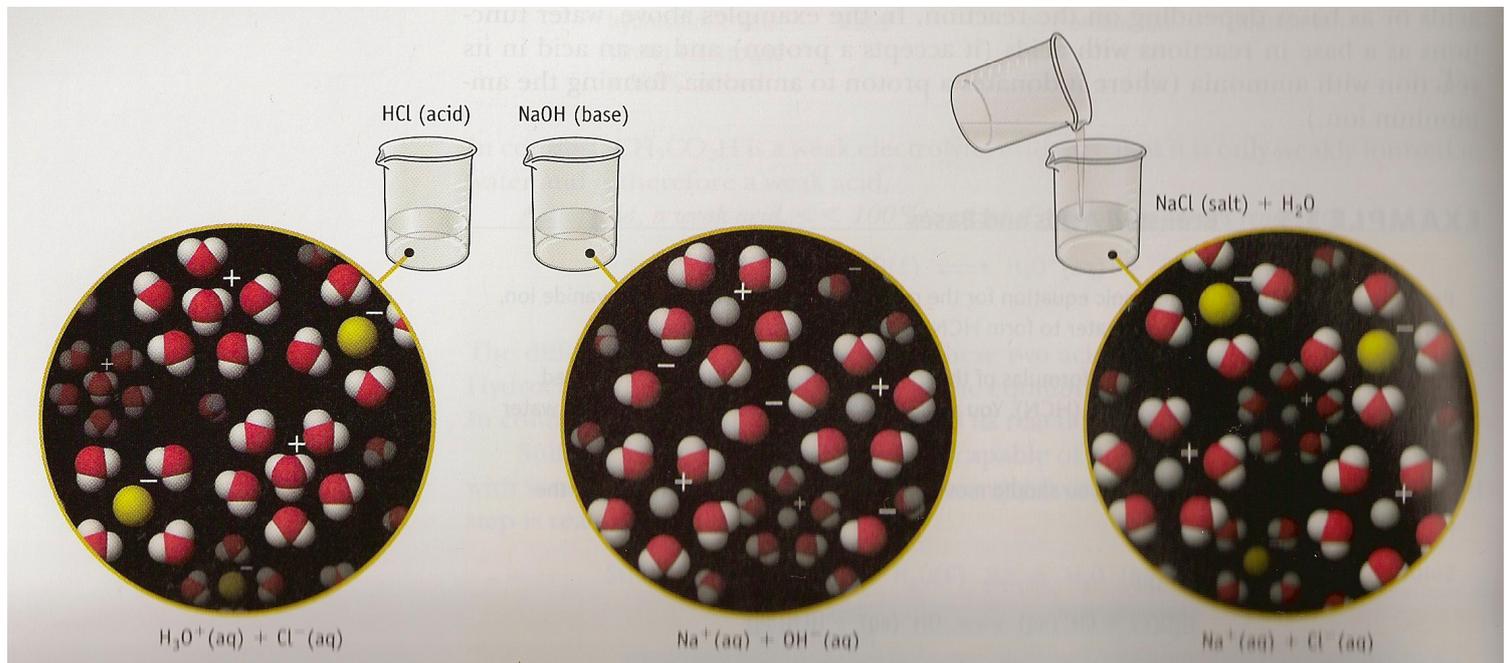
On parle souvent de **la valeur en eau du calorimètre**. Cela revient à assimiler, d'un point de vu thermique, le calorimètre à une masse fictive μ d'eau liquide pour pouvoir écrire

$$C_{\text{cal}} = \mu c_{\text{e, mas}}$$



En déduire μ .

4) Réaction acide base : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $\Delta_r H^0 = ?$



La soude à 1.0 mol.L^{-1} et l'acide chlorhydrique à 1.0 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 ξ_f et en déduire $\Delta_r H^0$. Comparer à la valeur tabulée:

$$\Delta_r H^0 \approx -57 \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ grandeur mesurée à température ambiante.}$$