

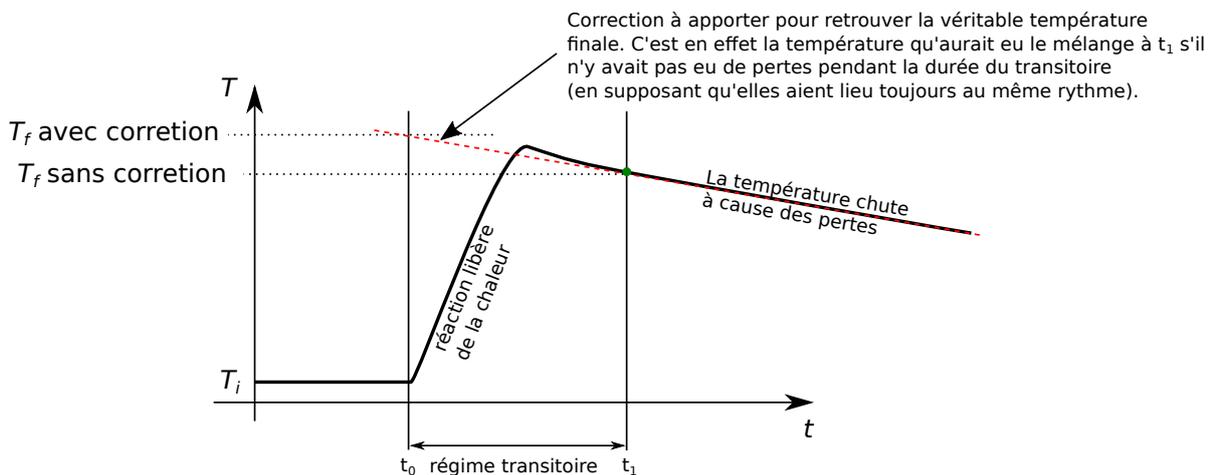
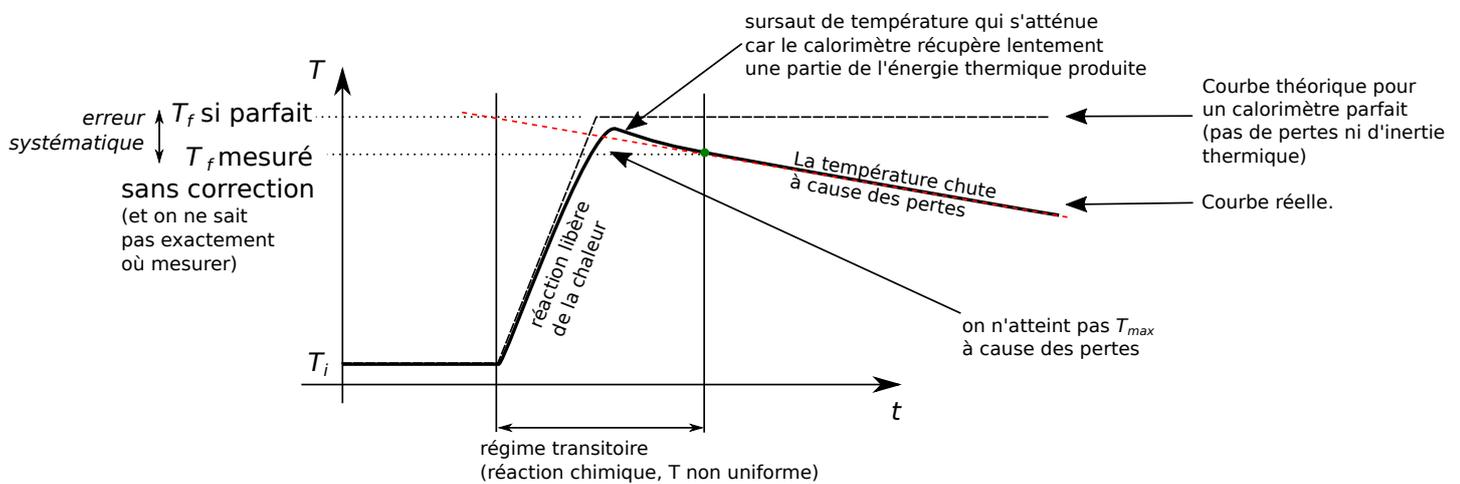
TP 8 : Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction – Discussion des résultats

I Mesure de l'enthalpie standard de réaction

La formule permettant de remonter à l'enthalpie standard de réaction à partir de l'expérience est :

$$-\Delta_r H^0 = \frac{(m_1 + \mu)c_{\text{eau}}}{\xi_f} (T_f - T_1).$$

- Pour établir cette formule nous avons supposé que le calorimètre est parfaitement calorifugé. Ce n'est en pratique pas le cas, et on a constaté une courbe du type :



Le fait de suivre la température longtemps après la thermalisation du mélange permet d'estimer les pertes, et de corriger celles-ci.

Sans cette correction, la mesure de T_f est entachée d'une **erreur systématique**, c'est-à-dire d'une erreur qui va toujours dans le même sens et qui nous amène à sous-estimer T_f , assez facilement d'un ou deux degrés, voire plus :

$$\Delta T_{f, \text{systématique}} = -1 \text{ à } -2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

La correction apportée permet donc de s'affranchir de ceci.

- Il reste donc uniquement une erreur de type aléatoire sur la température, donnée par la précision du capteur et la précision de la méthode de mesure sur le graphique.

Comme ce sont des différences de température qui interviennent, mesurées avec la même sonde, et que cette sonde est assez précise, on peut estimer que la précision du capteur est suffisante.

En revanche, on a une incertitude sur la construction graphique et sur la lecture qui s'en suit. Il n'est en effet pas évident d'estimer le moment de la fin du régime transitoire, et la portion de courbe linéaire à prolonger (les pointillés rouges ci-dessus). On peut alors estimer, en faisant plusieurs essais de tracés :

$$\Delta T_{f, \text{aléatoire}} \sim 0.2^\circ\text{C}.$$

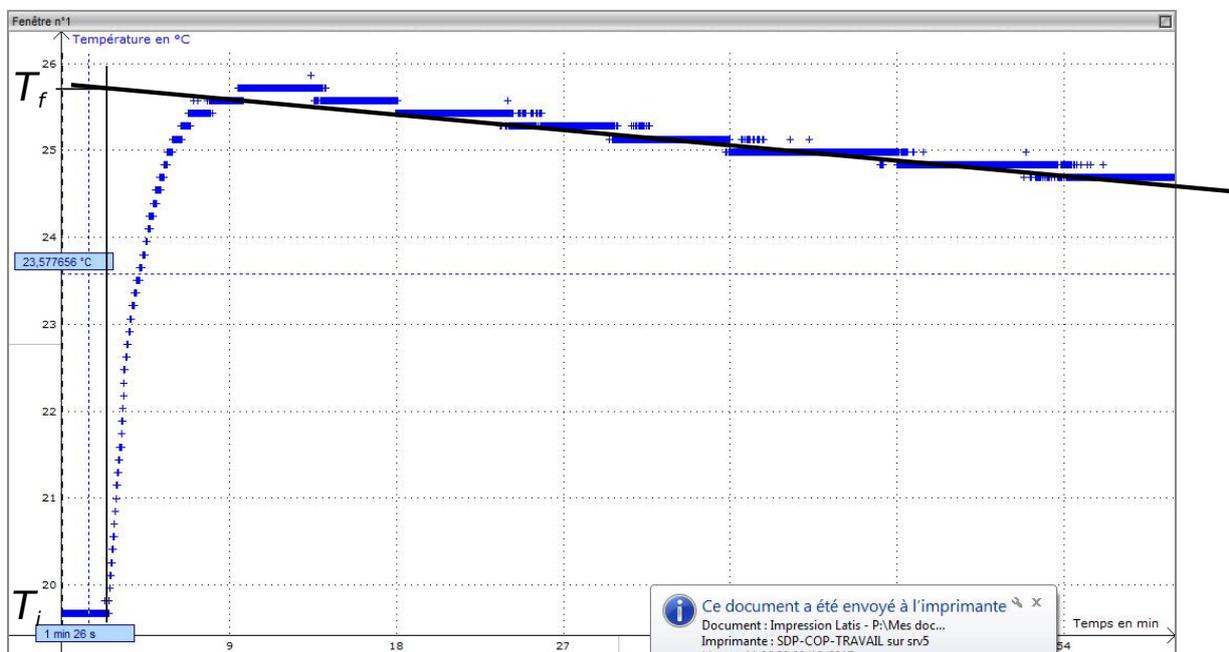
Quant à l'incertitude sur la température initiale T_1 , elle est plus faible car celle ci est stable (tout est à température ambiante au départ si l'on a pris soins d'attendre suffisamment).

- On va supposer négligeable l'incertitude sur l'avancement maximal ($\xi_f = C_0 \times V$).
On a typiquement ± 1 mL sur V si on perd quelques gouttes dans les transvasements, et de l'ordre de 1% pour C_0 (selon comment la solution a été préparée).
- Il faut ajouter les incertitudes liées à C_{calo} , qui est déterminé de manière assez imprécise (avec nos calorimètres). Six essais de détermination de μ sur le même calorimètre et avec le même protocole donnent une valeur moyenne $\mu = 180$ g (118, 131, 162, 188, 211 et 263 g)

On retient donc approximativement $\mu = (180 \pm 60)$ g.

Une telle imprécision (liée probablement au modèle de calorimètre et à la nature de la manipulation qui dépend de beaucoup de choses), et le fait que μ soit grand (comparable à la masse de solution utilisée), fait que ceci va rendre imprécis la mesure de $\Delta_r H^0$.

Considérons le relevé suivant, qui correspond à $m_1 = 200.1$ g (± 0.5 g car on perd quelques gouttes dans les transvasements) et une masse de zinc de 14 g :



Autre exemple de relevé :



Sur la première figure on relève ainsi $T_f = (25.7 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ et $T_i = (19.67 \pm 0.05)^\circ\text{C}$.

On a alors, avec $\mu = 180 \text{ g}$: $\Delta_r H^0 = -240 \text{ kJ/mol}$

On peut évaluer les valeurs extrêmes de $\Delta_r H^0$:

- Si on varie les températures, en gardant $\mu = 180 \text{ g}$:
 $T_f = 25.5^\circ\text{C}$ et $T_i = 19.72^\circ\text{C}$: $\Delta_r H^0 = -230 \text{ kJ/mol}$
 $T_f = 25.9^\circ\text{C}$ et $T_i = 19.62^\circ\text{C}$: $\Delta_r H^0 = -250 \text{ kJ/mol}$
 → On a donc une incertitude de $\pm 10 \text{ kJ/mol}$ due à celle sur la température.
- Si on varie μ , en gardant T_f et T_i aux valeurs moyennes :
 $\mu = 120 \text{ g}$: $\Delta_r H^0 = -200 \text{ kJ/mol}$
 $\mu = 240 \text{ g}$: $\Delta_r H^0 = -280 \text{ kJ/mol}$
 → On a donc une incertitude de $\pm 40 \text{ kJ/mol}$ due à celle sur μ .

En conclusion, on peut dire que $\Delta_r H^0 = (-240 \pm 50) \text{ kJ/mol}$, ce qu'on écrit :

$$(\Delta_r H^0)_{\text{expérimental}} = (-2.4 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ kJ/mol,}$$

à comparer avec la valeur tabulée $(\Delta_r H^0)_{\text{tabulé}} = -218.6 \text{ kJ/mol}$.

Avec le même traitement des incertitudes ($\mu = (180 \pm 60) \text{ g}$ et un ΔT_f à choisir par les étudiants), les résultats de la classe sont les suivants :

$-(1.9 \pm 0.4) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	ok
$-(2.8 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	~ ok
$-(2.9 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	~ ok
$-(2.9 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	~ ok
$-(2.9 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	~ ok
$-(3.0 \pm 0.8) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	~ ok
$-(3.2 \pm 0.6) \times 10^2 \text{ kJ/mol}$	pas ok

- La valeur théorique est dans la fourchette d'incertitude pour la première. Elle l'est presque pour les suivantes sauf la dernière (elle le serait si on augmentait un peu $\Delta\mu$, ce qui ne serait pas déraisonnable vu la fluctuation sur ce résultat).
- On peut remarquer que les résultats sont assez cohérents entre eux : mis à part le 1.9 (première ligne), tous sont compris dans une fourchette assez étroite, en tout cas plus faible que l'incertitude associée à chacun d'entre eux.

Et la valeur est systématiquement trop haute (sauf pour le premier).

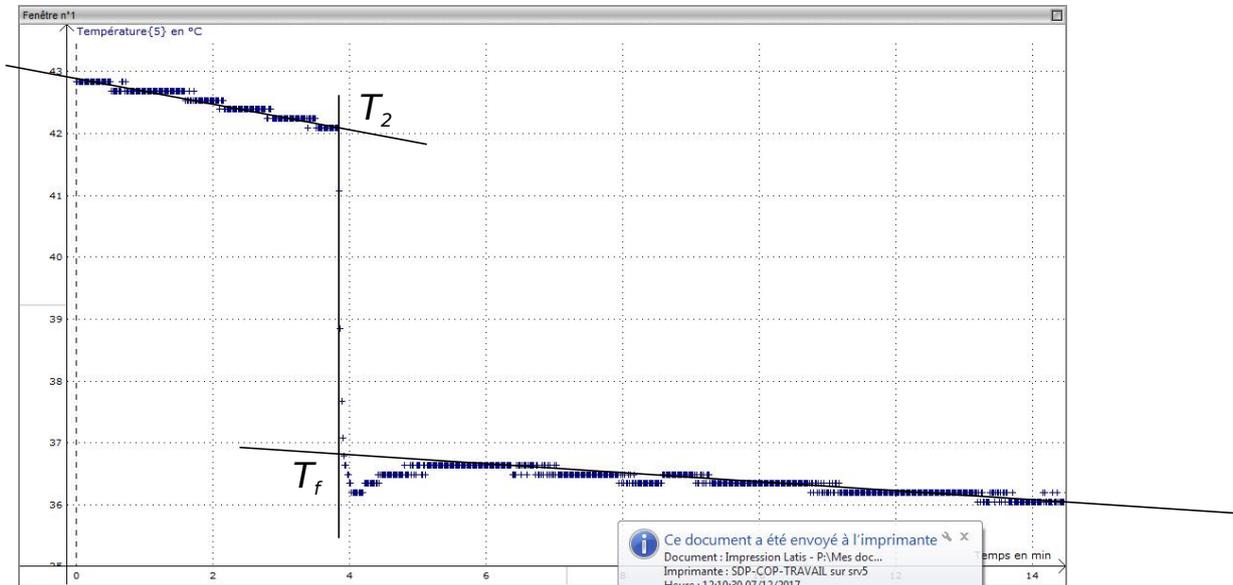
On peut donc soupçonner une erreur systématique, soit liée à notre protocole (mauvaise méthode pour estimer T_f ? méthode de mesure de μ trop éloignée des conditions de l'expérience?), ou bien liée par exemple à la solution qui n'est pas de la bonne concentration...

II Détermination de la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires

Considérons la manipulation suivante, réalisée avec $m_1 = 140.5 \text{ g}$ à $T_1 = 22.6^\circ\text{C}$; $m_2 = 148.14 \text{ g}$ à $T_2 = 42.08^\circ\text{C}$.

La température T_1 est mesurée après plusieurs heures pour que l'eau froide soit à température ambiante.

La température T_2 est mesurée dans le calorimètre, une fois le régime permanent atteint, au point anguleux où a lieu la décroissance brutale due à l'ajout d'eau froide.



Pour mesurer la température finale du mélange il faut attendre que le régime transitoire passe. Ce régime comprend en particulier un minimum local de température, suivi d'une réaugmentation de T car le calorimètre, qui était chaud, cède de l'énergie thermique à l'eau.

Le régime permanent est donc ensuite atteint lorsque T décroît linéairement à cause des pertes thermiques. On peut corriger ces pertes en considérant, comme fait sur le graphique ci-dessus, qu'elles ont lieu au même rythme. La température qu'aurait eu le mélange s'il n'y avait pas eu ces pertes entre le moment t_0 où l'on verse et le moment de la mesure de la température finale est alors donnée par l'intersection de cette droite des pertes avec l'horizontale à t_0 .

Ici on relève ainsi $T_f = 36.6^\circ\text{C}$.

Remarque : Le rythme retenu pour les pertes est en fait le rythme minimal. Les pertes sont en effet plus élevées si le mélange est plus chaud, et il est justement plus chaud pendant une partie de la thermalisation. On a donc tendance à sous-estimer T_f . On pourrait raffiner en prenant, pendant une partie (un peu arbitraire) de la thermalisation, la pente de la droite supérieure.

On obtient alors

$$\mu = m_1 \frac{T_f - T_1}{T_2 - T_f} - m_2 = 140.5 \times \frac{14}{5.48} - 148.14 = 211 \text{ g.}$$

On peut estimer l'incertitude à $\pm 10 \text{ g}$ si on fait varier les températures et les masses dans les limites mentionnées en I.

Comme souligné plus haut, d'autres essais sur le même calorimètre donnent $\mu = (118, 131, 162, 188, 211 \text{ et } 263 \text{ g})$.

On retient donc $\mu = (180 \pm 60) \text{ g}$.