

MESURE D'UNE ENTHALPIE DE RÉACTION - corrigé du TP

1. Enthalpie de fusion de la glace et méthode des mélanges

1.1. Principe

•.

1.2. Manipulation

•.

1.3. Correction des transferts de chaleur parasites

•.

2. Enthalpie de vaporisation de l'eau et chauffage électrique

2.1. Principe

• Dans un calorimètre de capacité calorifique C_0 , on place de l'eau et on la préchauffe à 100 °C, puis on lui fournit un travail électrique supplémentaire $W' = UI \Delta t$ pour provoquer la vaporisation d'une certaine quantité de l'eau. On condense la vapeur d'eau formée et on en mesure la masse m .

• Avec l'énergie interne \mathcal{U} , on peut écrire en général : $d\mathcal{U} = \delta Q + \delta W$ où $\delta W = -p dV + U dq$ représente le travail des forces "non conservatives" (c'est-à-dire non prises en compte par un terme d'énergie potentielle dans l'énergie mécanique), c'est-à-dire ici les forces pressantes et les forces électriques microscopiques dont la conséquence est l'effet Joule.

Avec l'enthalpie, ceci s'écrit : $dH = d(\mathcal{U} + pV) = V dp + \delta Q + \delta W'$ où $\delta W' = U dq = UI dt$ est le travail des forces "non conservatives" et autres que les forces pressantes.

Le système étant thermiquement "isolé" ($\delta Q = 0$) à pression constante ($dp = 0$), il reste : $dH = \delta W'$ et par intégration : $\Delta H = W' = \int UI dt = UI \Delta t$ si on manipule à puissance électrique $P = UI$ constante.

• Mais par ailleurs, puisque le système ne contient aucune partie du type pile ou condensateur (capable d'accumuler l'effet de la charge qui circule), H ne peut pas dépendre de q (ce n'est pas, dans ce cas, une variable d'état) : $H = H(T, p, m)$.

On peut donc écrire : $dH = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_{p,m} dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_{T,m} dp + \left[\frac{\partial H}{\partial m} \right]_{T,p} dm = \ell dm$ quand on manipule à pression constante ($dp = 0$) et en régime stationnaire à la température d'ébullition ($dT = 0$).

• Avec $\delta Q = 0$; $dp = 0$ et $dT = 0$ on obtient : $\Delta H = \ell m = W'$ et on peut donc en déduire ℓ par mesure de U , de I , et de la masse d'eau vaporisée. L'enthalpie massique de vaporisation est alors : $\ell = UI \frac{\Delta t}{m}$.

2.2. Manipulation

- On effectue 7 mesures pour des puissances électriques différentes :

n° mesure	1	2	3	4	5	6	7
I (A)	4,00 ± 0,04	3,02 ± 0,04	3,02 ± 0,04	2,40 ± 0,03	3,33 ± 0,04	1,54 ± 0,03	4,00 ± 0,04
U (V)	19,2 ± 0,3	14,5 ± 0,3	14,4 ± 0,3	11,6 ± 0,3	16,1 ± 0,3	7,4 ± 0,2	19,3 ± 0,3
Δt (s)	540 ± 5	830 ± 5	720 ± 5	1020 ± 5	630 ± 5	1799 ± 5	780 ± 5
m (g)	17,2 ± 0,2	13,5 ± 0,2	11,7 ± 0,2	10,4 ± 0,2	13,5 ± 0,2	5,1 ± 0,2	24,6 ± 0,2
P = UI (W)	76,8 ± 2,0	43,8 ± 1,5	43,5 ± 1,5	27,8 ± 1,1	53,6 ± 1,6	11,4 ± 0,5	77,2 ± 2,0
ℓ (kJ.g ⁻¹)	2,41 ± 0,11	2,69 ± 0,15	2,68 ± 0,16	2,73 ± 0,17	2,50 ± 0,13	4,02 ± 0,36	2,45 ± 0,10

Même si on élimine la mesure n° 6, les autres résultats ne sont compatibles que très grossièrement. Plus précisément, cela donne l'ordre de grandeur de l'enthalpie de réaction cherchée, mais l'ajustement de la loi : $\ell \approx UI \frac{\Delta t}{m}$ (avec les incertitudes calculées) conduit à : $\ell \approx 2,59 \pm 0,04 \text{ kJ.g}^{-1}$ qui est autant incompatible avec les différentes mesures individuelles qu'avec la valeur usuellement admise par la communauté scientifique : $\ell = 2,255 \text{ kJ.g}^{-1}$.

On constate par ailleurs que les mesures sont d'autant plus éloignées de la valeur usuellement admise qu'elles correspondent à une grande durée de manipulation, à cause d'une faible puissance électrique, et donc logiquement à des fuites de chaleur proportionnellement plus grandes ; ceci conduit donc à remettre en cause la validité du modèle utilisé : il faut tenir compte des "fuites".

2.3. Correction des transferts de chaleur parasites

Compte tenu de la température constante (100 °C) on peut considérer que les échanges de chaleur parasites (ici des pertes de chaleur) correspondent à une puissance P_0 constante.

On peut en outre envisager une perte de vapeur, sortant du dispositif sans se condenser, ou se réévaporant après condensation. Les pertes de ce type sont en première approximation constantes (bien qu'elles puissent augmenter quand le débit de vapeur est plus grand) et on peut donc (pour le raisonnement formel) les inclure dans la "puissance perdue" P_0 .

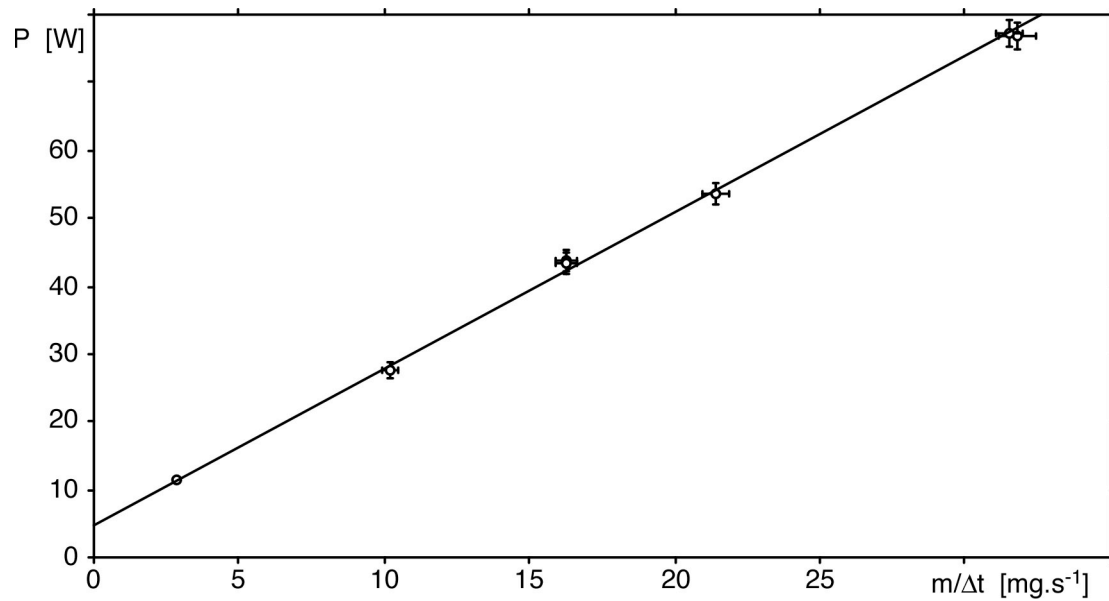
L'équation calorimétrique donne alors : $\delta Q = -P_0 dt$ (pertes) et conduit ainsi à : $P = P_0 + \ell \frac{m}{\Delta t}$.

On reprend alors les données pour considérer P en fonction de $\frac{m}{\Delta t}$:

n° mesure	1	2	3	4	5	6	7
P = UI (W)	76,8 ± 2,0	43,8 ± 1,5	43,5 ± 1,5	27,8 ± 1,1	53,6 ± 1,6	11,4 ± 0,5	77,2 ± 2,0
$\frac{m}{\Delta t}$ (mg/s)	31,9 ± 0,7	16,3 ± 0,3	16,3 ± 0,4	10,2 ± 0,3	21,4 ± 0,4	2,83 ± 0,12	31,5 ± 0,5

L'ajustement d'une variation affine montre que les points expérimentaux sont extrêmement bien alignés (compte tenu des incertitudes de mesure relativement faibles). On obtient ainsi la puissance perdue comme ordonnée à l'origine : $P_0 = 4,9 \pm 0,7 \text{ W}$ (de loin non négligeable pour la mesure n° 6) et l'enthalpie de réaction comme pente de la droite : $\ell = 2,30 \pm 0,06 \text{ kJ.g}^{-1}$.

Cette détermination de l'enthalpie de réaction est non seulement compatible avec la valeur usuellement admise, mais elle est de plus d'une précision remarquable pour une expérience de calorimétrie (incertitude relative $\leq 3\%$).



3. Dosage calorimétrique et enthalpie molaire de l'autoprotolyse

3.1. Principe

- .

3.2. Manipulation

- .

3.3. Correction des transferts de chaleur parasites

- .