

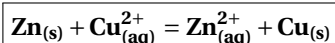
DÉTERMINATION D'UNE ENTHALPIE DE RÉACTION

I. Étude préliminaire

Question 1 - Écrire la réaction de **dissolution** du chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ dans l'eau.

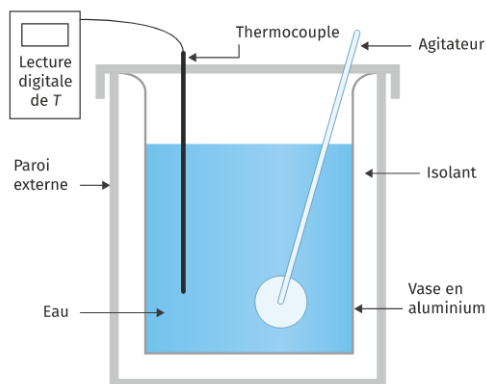


Question 2 - Écrire la réaction qui modélise l'**oxydation** du zinc solide par les ions cuivre (II). Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre à 25 °C.



Question 3 - Rappeler ce qu'est un calorimètre. Réaliser un schéma.

Un calorimètre est une enceinte, dite calorifugée, qui constitue un système isolé limitant les échanges de matière et d'énergie.



Question 4 - Exprimer le premier principe de la thermodynamique dans le cas général. Que devient cette expression dans le cas d'une transformation monobare ? Que devient cette expression dans le cas d'une transformation réalisée au sein d'un calorimètre idéal et pourquoi ?

Dans le cas général, pour un système au repos macroscopique :

$$\Delta U = W + Q$$

Dans le cas d'une transformation monobare :

$$\Delta H = Q + W'$$

avec W' les travaux des forces autres de pressions, supposés nuls ici.

Dans le cas d'une transformation réalisée au sein d'un calorimètre idéal, on a :

$$\Delta H = 0$$

(transformation isenthalpique)

Question 5 - Rappeler la définition de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Rappeler le lien entre le signe de $\Delta_r H^\circ$ et l'aspect thermique de la réaction.

Par définition, l'enthalpie de réaction est la variation de l'enthalpie par rapport à l'avancement, à pression et température fixées :

$$\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Dans les conditions standard, c'est-à-dire lorsque tous les constituants sont dans leur état standard, il vient :

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$$

Le signe de cette grandeur donne l'information sur l'aspect thermique de la réaction :

signe de Q_χ	transformation	signe de $\Delta_r H^\circ$
$Q_\chi < 0$	exothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$
$Q_\chi = 0$	athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$
$Q_\chi > 0$	endothermique	$\Delta_r H^\circ > 0$

II. Protocole

II.1 Détermination de la valeur en eau du calorimètre

Question 6 - En supposant que ce mélange se déroule de façon adiabatique et monobare, exprimer la capacité thermique du calorimètre C_{cal} en fonction de $c_{p,\text{eau}}$, m_1 , m_2 et des températures T_1 , T_2 et T_3 . La déterminer.

Le système est fermé. Il suit une évolution monobare et adiabatique :

$$\Delta H = Q = 0$$

$$\Delta H_{\text{eau chaude}} + \Delta H_{\text{eau froide}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$$

$$c_{\text{eau}} m_1 (T_3 - T_1) + c_{\text{eau}} m_2 (T_3 - T_2) + C_{\text{cal}} (T_3 - T_1) = 0$$

$$C_{\text{cal}} = - \frac{c_{\text{eau}} m_1 (T_3 - T_1) + c_{\text{eau}} m_2 (T_3 - T_2)}{(T_3 - T_2)}$$

Question 7 - Calculer la valeur en eau du calorimètre, notée μ (en kg). Il s'agit de la masse d'eau présentant la même capacité thermique que le calorimètre.

La masse en eau du calorimètre correspond à la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre. Donc :

$$\mu = \frac{C_{\text{cal}}}{c_{\text{eau}}} = ?? \text{ g}$$

II.2 Détermination de l'enthalpie de dissolution du chlorure d'ammonium

Question 8 - En exposant clairement les hypothèses et la démarche, monter que :

$$0 = C_{p,\text{eau}} (m_{\text{eau}} + \mu) (T_f - T_i) + \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

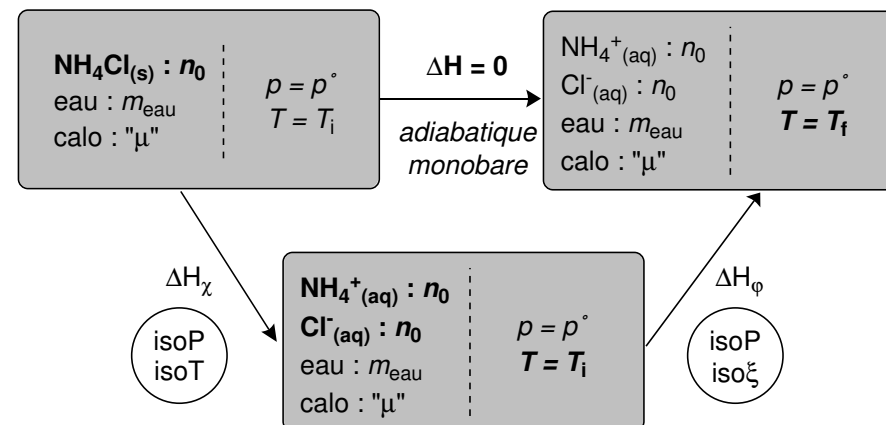
La réaction de dissolution est supposée **quantitative**. La situation peut être décrite par le bilan de matière suivant :

mol	$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	$=$	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
état initial	n_0		0		0
état final	$n_0 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f
	≈ 0		$\approx n_0$		$\approx n_0$

Ainsi l'avancement à l'état final est approximativement égal à la quantité de matière apportée en chlorure d'ammonium :

$$\xi_f \approx n_0 = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

L'enthalpie est une fonction d'état. Elle ne dépend pas du chemin suivi.



On peut donc écrire :

$$\Delta H = \Delta H_{\chi} + \Delta H_{\phi}$$

Le premier principe en évolution adiabatique, monobare et sans travaux autres que ceux de pression donne :

$$\Delta H = 0$$

d'où :

$$\xi_f \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{eau}} (m_{\text{eau}} + \mu) \Delta T = 0$$

Soit finalement :

$$0 = C_{p,\text{eau}} (m_{\text{eau}} + \mu) (T_f - T_i) + \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

Question 9 - Calculer $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}}$.

En utilisant la relation précédente, il vient :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}} = - \frac{C_{p,\text{eau}} (m_{\text{eau}} + \mu) (T_f - T_i) M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}}}$$

Application numérique :

Question 10 - Calculer l'incertitude-type associée à cette valeur.

Le calcul de l'incertitude-type fait intervenir l'incertitude-type de chaque grandeur mesurée :

$$u(\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}}) = \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{NH}_4\text{Cl}} \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{eau}})}{m_{\text{eau}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}})}{m_{\text{NH}_4\text{Cl(s)}}}\right)^2}$$

II.3 Détermination de l'enthalpie standard d'une réaction rédox

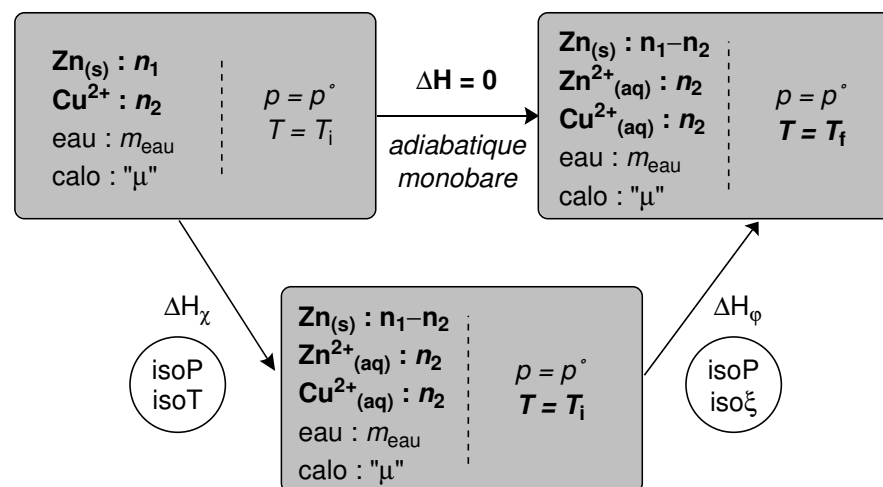
Question 11 - À l'aide d'une masse d'environ 1 g de zinc solide et une masse d'environ 50 g de solution aqueuse de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, proposer un protocole pour mesure l'enthalpie standard de réaction pour cette oxydation.

Il s'agit de mener globalement le même type de raisonnement qu'à la précédente partie. On pipette 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre (permettant d'apporter des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$). On note sa température T_i . On introduit une masse de zinc d'environ 3 g, pesée exactement. On note cette masse m_{Zn} . Après agitation, on relève la température une fois celle-ci stabilisée, notée T_f . Grâce à des calculs similaires à ceux de la précédente partie, on retrouve la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

Question 12 - En détaillant la méthode et les hypothèses réalisées, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction.

La réaction d'oxydoréduction est supposée **quantitative**. La situation peut être décrite par le bilan de matière suivant :

mol	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	+	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	=	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cu}_{(\text{s})}$
état initial	n_0		n_0		0		0
état final	$n_0 - \xi_f$		$n_0 - \xi_f$		ξ_f		ξ_f
	≈ 0		≈ 0		$\approx n_0$		$\approx n_0$



En négligeant la capacité thermique des espèces chimiques autres que l'eau¹ :

$$n_2 \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{eau}} (m_{\text{eau}} + \mu) (T_f - T_i) = 0$$

1. À démontrer si vous avez le temps.