

Mesure de trois enthalpies de réactions par dosage thermique

Introduction :

I. Étude théorique de la méthode

On réalise le dosage acide-base d'un volume V_0 de solution d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration c_0 , par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration c (appelée « soude »), dont le volume versé est noté V .

L'acide est placé dans un calorimètre où se fait le dosage. On mesure pas à pas, la température $T = f(V)$ du mélange réactionnel contenu dans le calorimètre. La température initiale est la température ambiante ($T(V = 0) = T_0$).

On note :

- V le volume de solution de soude versé depuis l'instant où commence du dosage ;
- $[V_{i_{eq}}]_{i=1,2,3}$ le volume équivalent obtenu pour la réaction [i] (respectivement) ;
- $T = f(V)$ la température du milieu réactionnel quand un volume V de soude a été versé ;
- $\Delta_r H_i^\circ$ l'enthalpie standard de la réaction [i] de dosage à température T_0 ;
- $T_{i_{eq}}$ la température du milieu réactionnel pour un volume versé $V = V_{i_{eq}}$ de soude ;

1. Écrire l'équation-bilan de chacune des trois réactions de dosage (notées [1], [2] et [3] dans l'ordre chronologique) et calculer la constante d'équilibre $[K_i^\circ]_{i=1,2,3}$ de chacune d'elles. Commenter les valeurs obtenues.

2. Tracer l'allure théorique de la courbe $pH = f(V)$.

3. Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.

II. Description du dispositif :

- Des solutions ont été préparées par notre technicienne.
- La verrerie compte une burette des pipettes jaugées, une éprouvette, 2 ou 3 béchers, des fioles jaugées.
- Pour peser les produits en poudre, on dispose d'une balance de précision.
- Les fiches techniques des appareils sont à disposition.
- La chaîne de mesure de température (suivi thermique), est constituée d'un calorimètre, d'un capteur de température à thermocouple :
 - **modèle 1** : numérique mais non interfacé [Chauvin et Arnoux] ; (postes les plus fréquents) !
 - **modèle 2** : numérique et interfacé avec la carte Sysam (port USB), carte elle-même interfacée avec l'ordinateur muni du logiciel Latis Pro.

- Le **calorimètre** est un vase dont la paroi «adiabatique» est constituée :
 - d'un bol creux en plastique noir,
 - dans lequel est glissé « un vase Dewar » creux, possédant une structure à deux fines couches ; la couche interne est recouverte de verre argenté ; les deux couches sont séparées par une tranche d'air de très faible pression (sous quasi-vide).

Le calorimètre est très coûteux (environ 200 euros) et son « vase Dewar » est très fragile. En casser la paroi provoque une onde de choc sonore dans la pièce, phénomène à la fois dangereux pour les tympans et très effrayant.

Manipuler le calorimètre avec beaucoup de précautions :

- **au moment de le vider, tenir de façon solidaire le vase Dewar et son bol-support en plastique noir ;**
 - **introduire très délicatement le barreau magnétique en forme d'olive** dans le calorimètre.
- Le thermocouple est un fil bi-métallique qui, trempé dans le milieu réactionnel, délivre une tension électrique U_T proportionnelle à T .
 - L'incertitude-type u_T sur la mesure de T :
 - **pour le capteur Chauvin et Arnoux (modèle 1)**, est évaluée en se reportant à la fiche technique (classe de l'appareil dans le calibre choisi) ;
 - **pour le capteur interfacé/Sysam/LatisPro**, dépend de la fréquence f_e d'échantillonnage de la carte Sysam, choisie dans Latis Pro.
 - avoisine $u_T \approx 10^{-2} \text{K}$.

III. Préparation des solutions (réalisée au laboratoire en amont) :

1. Solution d'acide phosphorique à concentration c_0 :

On part d'une solution-mère (M_a) d'acide phosphorique de densité $d = 1.7$, de titre massique 85%.

On prélève un volume $V_1 = 108.51 \text{ml}$ de solution (M_a) à l'aide :

- d'une **fiolle jaugée** de 100 ml ($\pm 0.10 \text{ml}$) ;
- d'une **burette** de 25 ml de classe A ($\pm 0.05 \text{ml}$).

On verse ce volume de solution (M_a) dans une **fiolle jaugée** de 2 litres ($\pm 0.60 \text{ml}$) et on complète avec de l'eau distillée.

2. Solution de soude à concentration c :

On dispose d'une solution-mère (M_b) de soude de titre massique 98%.

On prélève une masse $m_1 = 102.041 \text{g}$ de cette solution avec une balance sensible au centième de gramme ($\pm 0.01 \text{g}$).

On dilue cette masse dans 1 litre d'eau distillée à l'aide d'une **fiolle jaugée** de 1 litre ($\pm 0.40 \text{ml}$).

IV. Manipulations

1. Mode opératoire, préparation du dosage et de l'acquisition numérique de données :

- Sécurité de l'expérimentateur : porter une blouse aux normes en vigueur (en coton, couvrante et fermée par pressions), des lunettes en plastique transparent et des gants en polymère synthétique pour protéger vos yeux et votre peau ;**
- Remplir la burette avec la solution de **soude** à concentration molaire volumique c . Vérifier le bon fonctionnement du robinet de la burette.
- Ouvrir le couvercle du calorimètre.
- Prélever avec une pipette *ad hoc* le volume $V_0 = 20.00 \text{ml}$ de solution d'**acide phosphorique** de concentration molaire volumique c_0 . Puis le verser dans le calorimètre.
- Ajouter dans le calorimètre, un volume $V_2 = 70 \text{ml}$ d'eau distillée, mesuré avec une éprouvette.

- vi. Poser le calorimètre sur le bâti de l'agitateur magnétique, sous la burette suspendue. Fermer le vase Dewar avec le couvercle du calo.
- vii. Le couvercle du calorimètre est percé de deux trous circulaires, l'un pour passer le fil du capteur à thermocouple (dont l'extrémité doit tremper dans le mélange liquide), l'autre pour introduire l'extrémité basse de la burette.
- viii. Si on a le **modèle 2** de capteur thermique, ouvrir le logiciel Latis Pro.

Dans Latis Pro, régler les paramètres d'acquisition (ce qui a peut-être été déjà fait par la technicienne :

- Vérifier que le thermocouple est actif sur EA0.
- Régler la plage d'acquisition (-0.2 V ; 0.2 V) par clic droit sur EA0 ;
- Sélectionner l'acquisition pas à pas et l'abscisse-clavier V (volume de soude versé) en litres (l) ;
- Régler les échelles (par double clic) sur les ordonnées et les abscisses de la courbe ;
- La commande Exécuter (F10 ou icône-flèche bleue) déclenche l'acquisition. Pour chaque valeur de V entrée au clavier, la valeur de $T = f(V)$ correspondante est saisie automatiquement.

2. Réalisation de l'expérience proprement dite :

i. Évaluer u_T :

Si on a le **modèle 2** de capteur, faire une acquisition en laissant le thermocouple dans l'air, en mode « acquisition temporelle » avec une grande fréquence d'échantillonnage.

En déduire l'incertitude u_T . Que vaut le quantum q de quantification sachant que la carte Sysam code en mots binaires sur 12 bits ?

Si l'on a le **modèle 1** de capteur (Chauvin et Arnoux), évaluer l'incertitude avec la *data sheet* du capteur.

- ii. Faire le dosage complet avec suivi thermique. On remplit un tableau dans le logiciel Latispro ou Regressi, de deux colonnes et N lignes, où N est le nombre de points de mesure.

On pose : $N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4$, où les nombres de points de mesure se répartissent comme suit :

N_1 points	pris entre V_0 et V_{1eq}
N_2 points	pris entre V_{1eq} et V_{2eq}
N_3 points	pris entre V_{2eq} et V_{3eq}
N_4 points	pris pour $V > V_{3eq}$

volume $V_{[j]}$ versé	température $T_{[j]}$ mesurée	volume $V_{[j]}$ versé	température $T_{[j]}$ mesurée	volume $V_{[j]}$ versé	température $T_{[j]}$ mesurée
$V_{[0]}$	$T_{[0]}$	$V_{[N_1]}$	$T_{[N_1]}$	$V_{[N_2+N_1]}$	$T_{[N_2+N_1]}$
$V_{[1]}$	$T_{[1]}$	$V_{[N_1+1]}$	$T_{[N_1+1]}$	$V_{[N_2+N_1+1]}$	$T_{[N_2+N_1+1]}$
...
$V_{[N_1-1]}$	$T_{[N_1-1]}$	$V_{[N_2+N_1-1]}$	$T_{[N_2+N_1-1]}$	$V_{[N_3+N_2+N_1-1]}$	$T_{[N_3+N_2+N_1-1]}$

Imprimer la courbe $T(V)$ en paysage, si possible sur fond millimétré.

- iii. Vider le calorimètre avec précautions (en tenant bol noir et vase Dewar de façon solidaire), et le rincer.

iv. Mesure de la valeur en eau du calorimètre :

- Mesurer à la balance une masse $m_1 = 30 \text{ g}$ d'eau réfrigérée à basse température T_i au réfrigérateur. La verser dans le calorimètre.
- Fermer ce dernier et le placer sur le bâti de l'agitateur magnétique très vite.
- Lancer une acquisition $T(t)$ à $t = 0$, acquisition qui doit se poursuivre pendant 20 minutes.
- Attendre la stabilisation à température T_1 .

- Mesurer à la balance une masse m_2 du même volume $V_1 \approx 30 \text{ ml}$ d'eau chauffée à température $T_2 \approx 60^\circ\text{C}$.
- Mesurer T_2 juste avant de verser (à date t_2) l'eau chauffée dans le calorimètre à l'aide d'un entonnoir.
- Refermer la calorimètre et acquérir la température $T(t)$ du liquide situé à l'intérieur, encore qq minutes.

Déterminer la valeur en eau μ du calorimètre. Conclure. On adoptera la valeur fournie dans les données pour exploiter le dosage. On note $K = \mu c_{p,eau}$ la capacité thermique totale du calorimètre.

3. Exploitation, calculs :

- i. Écrire le bilan thermique du mélange du calorimètre entre $(V = 0; T_{[0]})$ et $(V_{[j]}; T_{[j]})$ pour $V_{[j]} < V_{1eq}$:

Établir la loi [L1] :

$$\forall j \in \{0, \dots, N_{[1]} - 1\} : \frac{1}{T_{[j]} - T_0} = \frac{A_1}{V_{[j]}} + B_1 \text{ avec } A_1 = \frac{\rho_{eau} V_0 c_{p,eau} + K}{c |\Delta_r H_1^0|} \text{ et } B_1 = \frac{\rho_{eau} c_{p,eau}}{c |\Delta_r H_1^0|}.$$

On pose $y_{1[j]} = \frac{1}{T_{[j]} - T_0}$ et $x_{1[j]} = \frac{1}{V_{[j]}}$.

Évaluer les incertitudes u_{x_1} et u_{y_1} compte tenu du matériel utilisé.

- ii. Écrire le bilan thermique du mélange du calorimètre entre $(V_{[N_1]} = V_{1eq}; T_{[N_1]} = T_{1eq})$ et $(V_{[j]}; T_{[j]})$, pour $V_{1eq} < V_{[j]} < V_{2eq}$:

Établir la loi [L2] :

$$\forall j \in \{N_{[1]}, \dots, N_{[2]} + N_{[1]} - 1\} : \frac{1}{T_{[j]} - T_{1eq}} = \frac{A_2}{(V_{[j]} - V_{eq1})} + B_2$$

$$\text{avec } A_2 = \frac{\rho_{eau}(V_0 + V_{eq1}) c_{p,eau} + K}{c |\Delta_r H_2^0|} \text{ et } B_2 = \frac{\rho_{eau} c_{p,eau}}{c |\Delta_r H_2^0|}.$$

On pose $y_{2[j]} = \frac{1}{T_{[j]} - T_{1eq}}$ et $x_{2[j]} = \frac{1}{(V_{[j]} - V_{eq1})}$.

Évaluer les incertitudes u_{x_2} et u_{y_2} compte tenu du matériel utilisé.

- iii. Écrire le bilan thermique du mélange du calorimètre entre $(V_{[N_{[1]} + N_{[2]}]} = V_{2eq}; T_{[N_{[1]} + N_{[2]}]} = T_{2eq})$ et $(V_{[j]}; T_{[j]})$, pour $V_{2eq} < V_{[j]} < V_{3eq}$:

Établir la loi [L3] :

$$\forall j \in \{N_{[1]} + N_{[2]}, \dots, N_{[3]} + N_{[2]} + N_{[1]} - 1\} : \frac{1}{T_{[j]} - T_{2eq}} = \frac{A_3}{(V_{[j]} - V_{eq2})} + B_3$$

$$\text{avec } A_3 = \frac{\rho_{\text{eau}}(V_0 + V_{\text{eq}_2}) c_{p,\text{eau}} + K}{c |\Delta_r H_3^0|} \text{ et } B_3 = \frac{\rho_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}}}{c |\Delta_r H_3^0|}.$$

On pose $y_{3[l]} = \frac{1}{T_{[l]} - T_{2\text{eq}}}$ et $x_{3[l]} = \frac{1}{(V_{[l]} - V_{\text{eq}_2})}$.

Évaluer les incertitudes u_{x_3} et u_{y_3} compte tenu du matériel utilisé.

iv. **Étude graphique des points de mesures :**

Commenter la courbe $T(V)$ expérimentale sur fond millimétré. Positionner les 3 volumes équivalents V_{eq} (calculés) et **déterminer graphiquement** les 3 pentes p_{i-1} correspondantes.

Quel problème rencontre-t-on à la troisième équivalence et pourquoi ?

Peut-on déterminer avec précision par cette méthode graphique les enthalpies standard des réactions du dosage ?

v. **Étude statistique de la distribution des points de mesures :**

Calculer, sur chacun des 3 intervalles de $V_{[l]}$, une valeur mesurée de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_i^o$, via une **régression linéaire** :

- intervalle (1) : $[V_0; V_{1\text{eq}}]$: loi [L1] $\rightarrow y_{1[l]} = A_1 x_{1[l]} + B_1$,
- intervalle (2) : $[V_{1\text{eq}}; V_{2\text{eq}}]$: loi [L2] $\rightarrow y_{2[l]} = A_2 x_{2[l]} + B_2$,
- et intervalle (3) : $[V_{2\text{eq}}; V_{3\text{eq}}]$: loi [L3] $\rightarrow y_{3[l]} = A_3 x_{3[l]} + B_3$.

On utilise Regressi, Latispro, Excel ou Python, pour faire chaque régression linéaire.

On peut demander au logiciel-tableur de tracer des ellipses d'incertitudes, compte tenu des triplets d'incertitudes $(u_{x_1}, u_{x_2}, u_{x_3})$ et de $(u_{y_1}, u_{y_2}, u_{y_3})$, plutôt que des points.

La régression linéaire fournit les valeurs mesurées de $(A_i, B_i)_{i=1,2,3}$ et leurs incertitudes respectives.

En déduire la valeur mesurée de l'enthalpie $[(\Delta_r H_i^o)_{\text{mes}}]_{i=1,2,3}$ et son incertitude-type $[u_{(\Delta_r H_i^o)}]_{i=1,2,3}$ par propagation des incertitudes.

Pour chaque régression linéaire, on vérifie que les points (ou les ellipses) sont aléatoirement et équitablement répartis de part et d'autre de la droite. Le χ^2 fourni par le logiciel-tableur, quantifie l'adéquation entre le tableau des valeurs et la droite de régression linéaire.

L'incertitude de mesure est-elle acceptable, compte tenu du matériel ?

RMQ : si on préfère voir l'enthalpie $\Delta_r H_i^o$ comme un paramètre dans la loi linéaire $y_i = A_i x_i + B_i$, la méthode **curv_fit** de la librairie **scipy.optimize**, permet de faire un ajustement de régression linéaire, par variation d'un jeu de paramètres. Cette méthode extrait l'écart-type de chaque paramètre de la régression.

vi. **Méthode du calcul thermochimique et de la propagation des incertitudes :**

Déterminer chaque enthalpie $\Delta_r H_i^o$ à l'aide d'un calcul à base des enthalpies de formation standard bankarisées, puis son incertitude $u_{(\Delta_r H_i^o)}$ par propagation des incertitudes, en supposant chaque enthalpie de formation connue à 3% près. Quels facteurs expliquent les incohérences obtenues ?

Comparer les valeurs calculées à l'aide des tables et les valeurs mesurées expérimentalement, pour chaque $\Delta_r H_i^\circ$.

Conclusion :

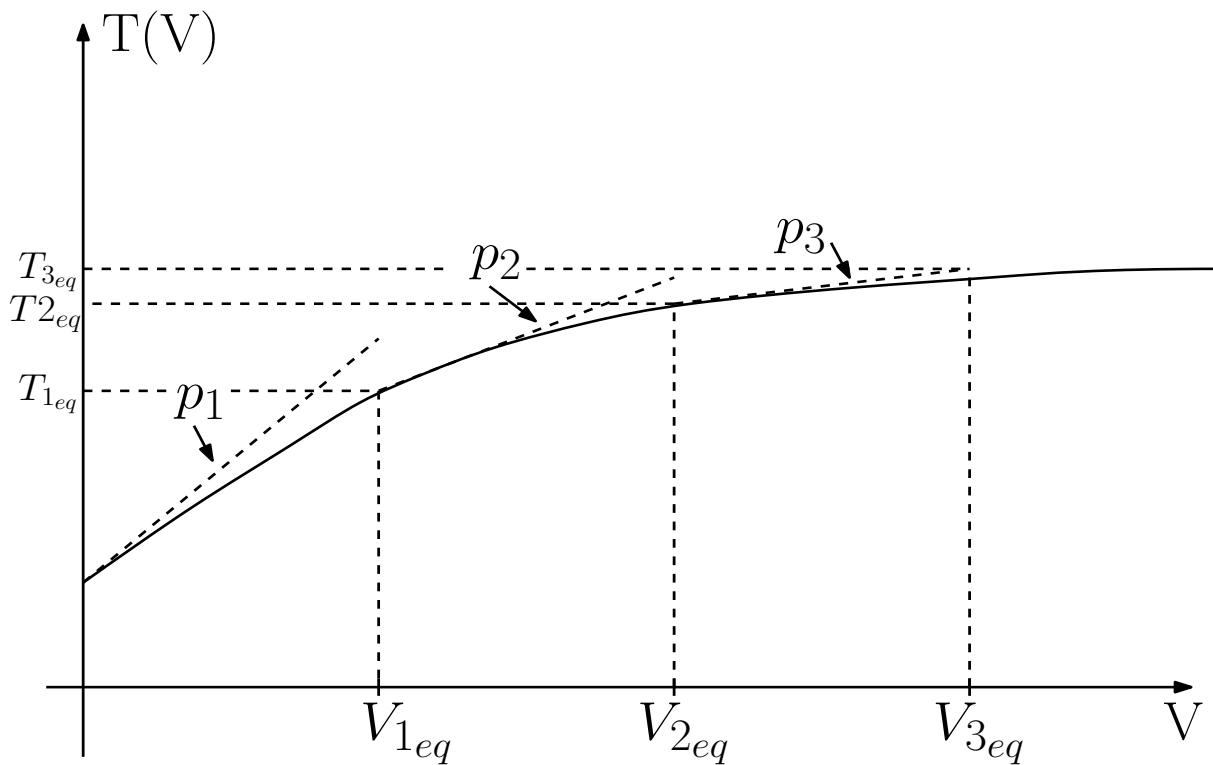


FIGURE 1 – Allure de la courbe de dosage thermique.

Données à 25°C :

acide :	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}
pK_a	2.1	7.2	12.4
soude :	$c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$M_{NaOH} = 40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
acide : $V_0 = 20 \text{ ml}$	$T_0 = 298 \text{ K}$	$c_0 = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$M_{H_3PO_4} = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
eau :	$c_{p\text{ eau}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	calo :	$\mu = 10 \text{ g}$
corps :	$H_2O_{(l)}$	$HO_{(aq)}^-$	$H_3PO_{4(aq)}$
$\Delta_f H^o (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) :$	-285.8	-230.0	-1277
corps :	$H_2PO_{4(aq)}^-$	$HPO_{4(aq)}^{2-}$	$PO_{4(aq)}^{3-}$
$\Delta_f H^o (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) :$	-1303	-1299	-1277