

# Mesure de trois enthalpies de réactions par dosage thermique

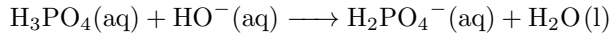
Térence Marchi, Anycia Raulet

On réalise le dosage acide-base d'un volume  $V_0$  de solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de concentration  $c_0$ , par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration  $c$ , dont le volume versé est noté  $V$ . L'objectif de ce TP est de mesurer les trois enthalpies de réactions par dosage thermique.

## I Étude théorique

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

i.

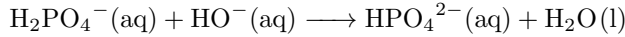


$$K_1^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a1}}{K_e}$$

En effet  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  donc  $K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ , de plus l'autoprotolise de l'eau nous donne  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  avec  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$  et bien sur  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ . Ainsi on obtient :

$$K_1^\circ = 10^{pK_e - pK_{a1}} = 10^{11.9}$$

ii.

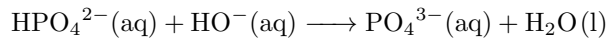


$$K_2^\circ = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_e}$$

De la même manière  $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  donc  $K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ , de plus l'autoprotolise de l'eau nous donne  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  avec  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$  et bien sur  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ . Ainsi on obtient :

$$K_2^\circ = 10^{pK_e - pK_{a2}} = 10^{6.8}$$

iii.

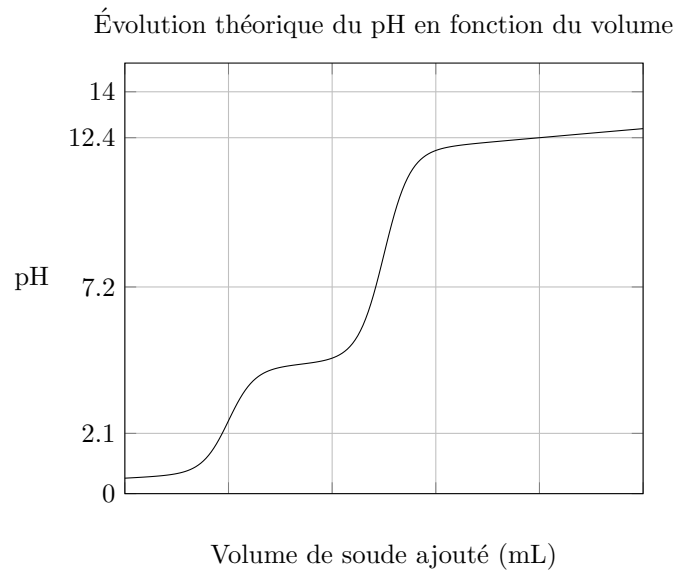


$$K_3^\circ = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HO}^-]} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a3}}{K_e}$$

De la même manière  $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  donc  $K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ , de plus l'autoprotolise de l'eau nous donne  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  avec  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$  et bien sur  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ . Ainsi on obtient :

$$K_3^\circ = 10^{pK_e - pK_{a3}} = 10^{1.6}$$

2. Nous savons maintenant que les deux premières réactions sont quantitatives ainsi les deux premières réactions ne sont pas confondues, la troisième elle risque de se mélanger à la seconde. À l'aide des valeurs de  $pK_a$  en documentation nous pouvons tracer l'allure de  $pH = f(V)$ , les valeurs des volumes équivalent seront déterminé par la suite:



3. L'approximation d'Harold J. Ellingham est le fait de considérer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  indépendante de la température en l'absence de changement d'état.

## II Manipulation

L'objectif ici est de mesurer la capacité calorifique à pression constante  $k$  du calorimètre, elle nous sera en effet nécessaire dans l'analyse des résultats. Nous devons aussi relever l'évolution de la température lors du titrage.

1. Commençons par l'évolution de la température au sein du calorimètre lors du titrage.
  - i. Remplir la burette avec la solution de soude à concentration molaire volumique  $c$ .
  - ii. Prélever avec une pipette le volume  $V_0 = 20.00$  ml de solution d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) de concentration molaire volumique  $c_0$ . Puis le verser dans le calorimètre.
  - iii. Ajouter dans le calorimètre, un volume  $V_2 = 70$  ml d'eau distillée, mesuré avec une éprouvette.
  - iv. Poser le calorimètre sur le bâti de l'agitateur magnétique, sous la burette suspendue. Fermer le vase Dewar avec le couvercle du calo. Insérer la burette ainsi que le fil du capteur à thermocouple.
  - v. Verser des volumes en (mL) égaux de soude à intervalle régulier et relever les valeurs de températures en ( $^\circ C$ ) dans le tableau ci-dessous:

V[j]	T[j]	V[j]	T[j]	V[j]	T[j]	V[j]	T[j]	V[j]	T[j]	V[j]	T[j]
1	22	5.5	23.6	7.2	24.5	11	25.5	15	26.1	19	26.4
2	22.3	5.7	23.7	7.6	24.7	11.5	25.7	15.5	26.1	19.5	26.5
2.5	22.5	6	23.8	8	24.8	12	25.7	16	26.2	20	26.5
3	22.7	6.4	23.9	8.5	24.9	12.5	25.8	16.5	26.2	20.5	26.5
3.5	22.9	6.8	24.1	9	25.1	13	25.8	17	26.3	21	26.5
4	23.1	7.2	24.2	9.5	25.2	13.5	25.9	17.5	26.4	22	26.5
4.5	23.3	7.6	24.3	10	25.3	14	26	18	26.4	23	26.5
5	23.4	8	24.4	10.5	25.4	14.5	26	18.5	26.4	24	26.5

2. Maintenant nous allons mesurer la valeur en eau du calorimètre, cela signifie mesurer sa capacité calorifique.
  - i. Mesurer à la balance une masse  $m_1 = 30$  g d'eau réfrigérée à basse température  $T_i$  au réfrigérateur puis la verser dans le calorimètre.
  - ii. Fermer ce dernier et le placer sur le bâti de l'agitateur magnétique très vite.

- iii. Remplir les valeurs de  $T(t)$  à  $t = 0$  dans le tableau ci-dessous, acquisition qui doit se poursuivre pendant 20 minutes jusqu'à la stabilisation de la température.
- iv. Mesurer à la balance une masse  $m_2$  du même volume  $V_1 \simeq 30$  ml d'eau chauffée à température  $T_2 \simeq 60^\circ \text{C}$ .
- v. Mesurer  $T_2$  juste avant de verser (à date  $t_2$ ) l'eau chauffée dans le calorimètre à l'aide d'un entonnoir.
- vi. Refermer la calorimètre et acquérir la température  $T(t)$  du liquide situé à l'intérieur, encore quelques minutes et remplir les valeurs dans le tableau.

Temps écoulé t[j]	Température mesurée T[j]
t[0]	T[0]
...	...

### III Exploitation de l'expérience

1. Déterminons de la valeur de la capacité calorifique du calorimètre  $K$ . Nous appellerons eau(1) le premier volume d'eau de masse 30g à basse température  $T_1$  et eau(2) le volume d'eau de masse équivalente mais à plus haute température  $\simeq 60^\circ \text{C}$ .

Pour le système fermé eau(1)+eau(2)+calorimètre, la transformation est isobare et adiabatique ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{\text{eau}(1)} + \Delta H_{\text{eau}(2)} + \Delta H_{\text{calo}} = 0 \\ \Leftrightarrow m_1 c_{p,\text{eau}}(T_3 - T_1) + m_2 c_{p,\text{eau}}(T_3 - T_2) + K(T_3 - T_1) &= 0 \\ \Leftrightarrow m c_{p,\text{eau}}(T_3 - T_1) + m c_{p,\text{eau}}(T_3 - T_2) + K(T_3 - T_1) &= 0\end{aligned}$$

$$K = -m c_{p,\text{eau}} \frac{2 T_3 - T_2 - T_1}{T_3 - T_1}$$

Avec  $K = \mu c_{p,\text{eau}}$  l'application numérique devrait donner  $\mu = 10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  nous n'avons pas eu le temps de réaliser l'expérience.

2. Nous allons maintenant nous intéresser à la manière d'obtenir les valeurs des  $\Delta_r H_1^\circ$ ,  $\Delta_r H_2^\circ$  et  $\Delta_r H_3^\circ$ . Pour cela nous allons découper le tableau de valeur de la température en fonction du volume en 3, de 0 à  $V_{1eq}$  de  $V_{1eq}$  à  $V_{2eq}$  et de  $V_{2eq}$  à  $V_{3eq}$  avec  $V_{1eq} = 6,4 \text{ mL}$ ,  $V_{2eq} = 12,8 \text{ mL}$  et  $V_{3eq} = 19,2 \text{ mL}$ .
  - i. Établissons la relation entre la température et le volume entre ( $V = 0$  ;  $T[0]$ ) et ( $V[j]$  ;  $T[j]$ ) pour  $V[j] < V_{1eq}$ .

Le volume de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  résultant de l'introduction de la soude dans le mélange est négligeable devant le volume total, nous ne prendrons donc pas en compte l'énergie liée à  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . De plus, la transformation est isobare et adiabatique nous allons donc assimiler la capacité calorifique et masse volumique de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à celle de l'eau. Ainsi à l'aide d'un bilan thermique du mélange du calorimètre nous pouvons établir que :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{\text{reaction}} + \Delta H_{\text{echauffement}} = 0 \\ 0 &= \xi_1 \Delta_r H_1^\circ + m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}}(T[j] - T_0) + m_{\text{H}_3\text{PO}_4} c_{p,\text{eau}}(T[j] - T_0) + K(T[j] - T_0)\end{aligned}$$

Or  $\xi_1 = cV$ ,  $\rho_{\text{eau}} = \rho_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  donc  $\frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V} = \rho_{\text{eau}} \Rightarrow m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \rho_e V$  ainsi :

$$\begin{aligned}0 &= cV \Delta_r H_1^\circ + (m_e c_{p,e} + \rho_e V c_{p,e} + K)(T[j] - T_0) \\ -cV \Delta_r H_1^\circ &= (m_e c_{p,e} + \rho_e V c_{p,e} + K)(T[j] - T_0) \\ \frac{1}{T[j] - T_0} &= \frac{m_e c_{p,e} + \rho_e V c_{p,e} + K}{-cV \Delta_r H_1^\circ} \\ \frac{1}{T[j] - T_0} &= \frac{m_e c_{p,e} + K}{cV |\Delta_r H_1^\circ|} + \frac{\rho_e V c_{p,e}}{cV |\Delta_r H_1^\circ|}\end{aligned}$$

$$\frac{1}{T[j] - T_0} = \frac{\rho_e(V_0 + V_2)c_{p,e} + K}{c|\Delta_r H_1^\circ|} \cdot \frac{1}{V} + \frac{\rho_e c_{p,e}}{c|\Delta_r H_1^\circ|}$$

Nous pouvons donc maintenant réaliser une régression linéaire afin de trouver la valeur de  $\Delta_r H_1^\circ$ .

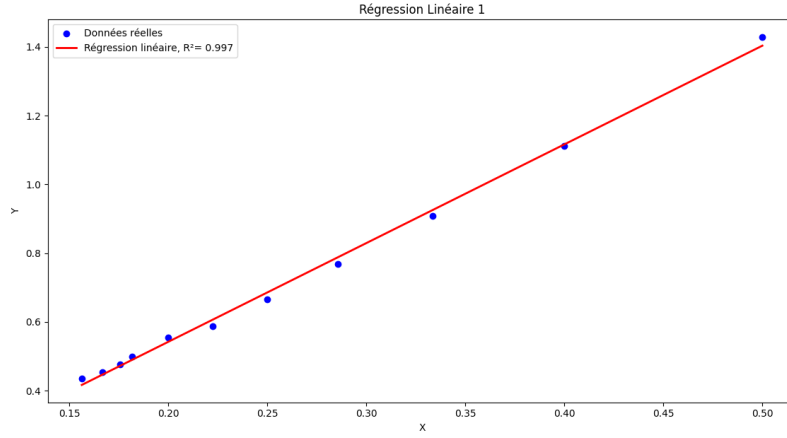


Figure 1: Première régression,  $a=2.87$  ;  $b=0,031$  ;  $R^2 = 0.997$

Ainsi nous pouvons déterminer la valeur de  $\Delta_r H_1^\circ$  à l'aide de  $a$  et  $b$  nous réalisons la moyenne entre les deux valeurs pour plus de précision. On obtient :

$$\Delta_r H_{1,exp}^\circ = -61.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La théorie pour le calcul de  $\Delta_r H_{1,th}^\circ$  donne :

$$\Delta_r H_{1,th}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-)$$

$$\Delta_r H_{1,th}^\circ = -81,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ii. Avec la même méthode et les mêmes hypothèses utilisée en (i.) établissons la relation entre la température et le volume entre ( $V = V_{1eq}$  ;  $T = T_{1eq}$ ) et ( $V[j]$  ;  $T[j]$ ) pour  $V_{1eq} < V[j] < V_{2eq}$  nous obtenons :

$$\frac{1}{T[j] - T_0} = \frac{\rho_e(V_0 + V_2 + V_{1eq})c_{p,e} + K}{c|\Delta_r H_2^\circ|} \cdot \frac{1}{V} + \frac{\rho_e c_{p,e}}{c|\Delta_r H_2^\circ|}$$

Nous pouvons donc maintenant réaliser une régression linéaire afin de trouver la valeur de  $\Delta_r H_2^\circ$ .

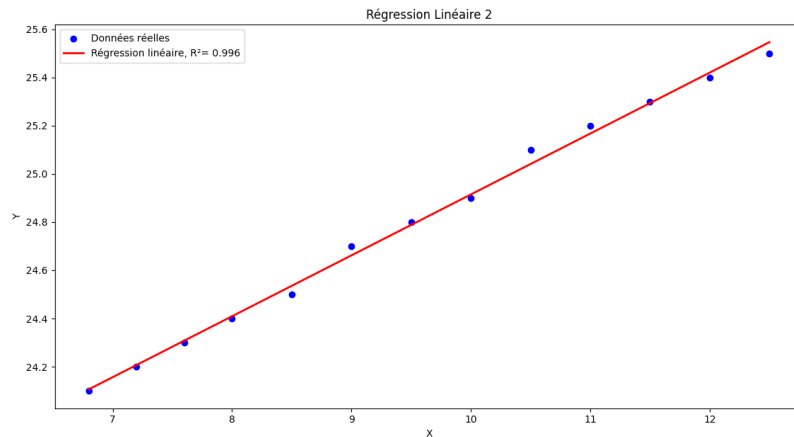


Figure 2: Seconde régression,  $a=0,25$  ;  $b=22,38$  ;  $R^2 = 0.996$

Ainsi nous pouvons déterminer la valeur de  $\Delta_r H_2^\circ$  à l'aide de  $a$  et  $b$  nous réalisons la moyenne entre les deux valeurs pour plus de précision. On obtient :

$$\Delta_r H_{2,exp}^\circ = -67.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La théorie pour le calcul de  $\Delta_r H_{2,th}^\circ$  donne :

$$\Delta_r H_{2,th}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HPO}_4^{2-}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-)$$

$$\Delta_r H_{2,th}^\circ = -51,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- iii. Avec la même méthode et les mêmes hypothèses utilisée en (i.) établissons la relation entre la température et le volume entre ( $V = V_{2eq}$  ;  $T = T_{2eq}$ ) et ( $V[j]$  ;  $T[j]$ ) pour  $V_{2eq} < V[j] < V_{3eq}$  nous obtenons :

$$\frac{1}{T[j] - T_0} = \frac{\rho_e(V_0 + V_2 + V_{2eq})c_{p,e} + K}{c|\Delta_r H_3^\circ|} \cdot \frac{1}{V} + \frac{\rho_e c_{p,e}}{c|\Delta_r H_3^\circ|}$$

Nous pouvons donc maintenant réaliser une régression linéaire afin de trouver la valeur de  $\Delta_r H_3^\circ$ .

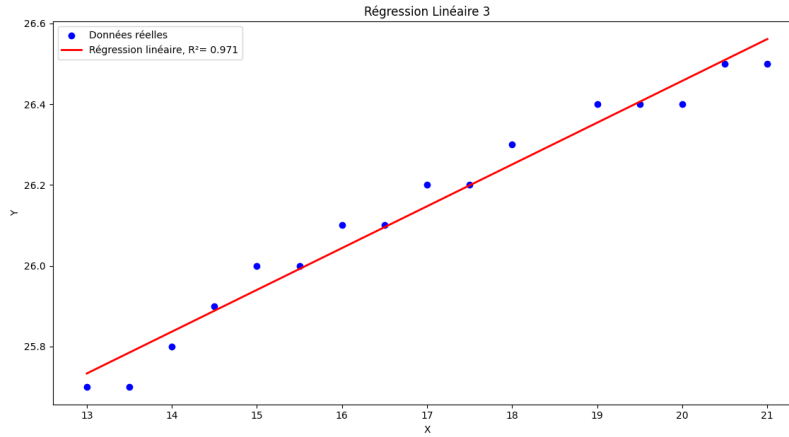


Figure 3: Troisième régression,  $a=0,10$  ;  $b=24,39$  ;  $R^2 = 0.971$

Ainsi nous pouvons déterminer la valeur de  $\Delta_r H_3^\circ$  à l'aide de  $a$  et  $b$  nous réalisons la moyenne entre les deux valeurs pour plus de précision. On obtient :

$$\Delta_r H_{3,exp}^\circ = -71.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La théorie pour le calcul de  $\Delta_r H_{3,th}^\circ$  donne :

$$\Delta_r H_{3,th}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{HPO}_4^{2-}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-)$$

$$\Delta_r H_{3,th}^\circ = -33,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

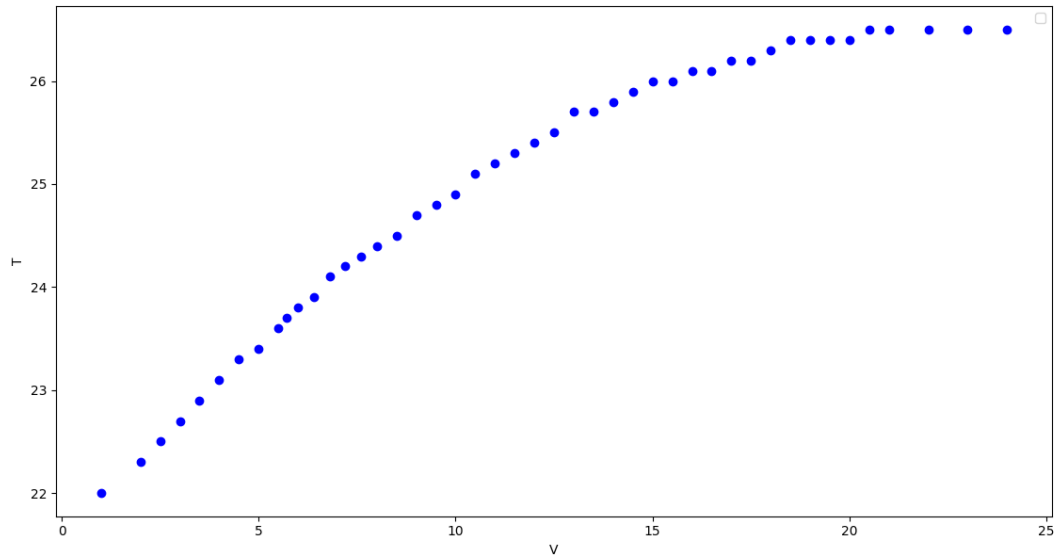


Figure 4:  $T=f(V)$

Listing 1: code regression linéaire MSE

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 def regression_lineaire(x, y):
5     n = len(x)
6
7     # Calcul des moyennes
8     mean_x = np.mean(x)
9     mean_y = np.mean(y)
10
11     # Calcul des coefficients de la regression lineaire
12     numerateur = np.sum((x - mean_x) * (y - mean_y))
13     denominateur = np.sum((x - mean_x)**2)
14     a = numerateur / denominateur
15     b = mean_y - a * mean_x
16
17     # Prediction des valeurs
18     y_pred = a * x + b
19
20     # Calcul du coefficient de determination (R2)
21     ss_total = np.sum((y - mean_y)**2)
22     ss_residual = np.sum((y - y_pred)**2)
23     r2 = 1 - (ss_residual / ss_total)
24
25     return a, b, y_pred, r2
26
27 # Donnees d'exemple
28 x = np.array([ 0.5, 0.4, 0.3333333333333333, 0.2857142857142857, 0.25,
29               0.2222222222222222, 0.2, 0.1818181818181818, 0.17543859649122806,
30               0.16666666666666666, 0.15625])
31
32 y = np.array([ 1.42857142857143, 1.111111111111113, 0.9090909090909108,
33               0.7692307692307709, 0.6666666666666666, 0.5882352941176473, 0.5555555555555565,
34               0.5, 0.47619047619047666, 0.4545454545454547, 0.4347826086956527])
35
36 # Appel de la fonction de regression lineaire
37 a, b, y_pred, r2 = regression_lineaire(x, y)

```

```
35 # Afficher les resultats
36 print("Coefficient de pente (a):", a)
37 print("Coefficient d'ordonnee a l'origine (b):", b)
38 print("Coefficient de determination (R2):", r2)
39
40 # Tracer la regression lineaire
41 plt.scatter(x, y, color='blue', label='Donnees reelles')
42 plt.plot(x, y_pred, color='red', linewidth=2, label='Regression lineaire, R2=0.997')
43 plt.title('Regression Lineaire 1')
44 plt.xlabel('X')
45 plt.ylabel('Y')
46 plt.legend()
47 plt.show()
```