

Détermination de l'enthalpie de la réaction : $H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow H_2O$ (calorimétrie)

3 D.1

CAPES :

12-13

 Durée : Préparation 25 min
 Manipulation 10 min

Bibliographie :

[M4] [M6]

Prérequis

 Savoir :
 effectuer une pesée
 faire une dilution
 relever une température.

Objectifs

 Utiliser un calorimètre
 mesurer une enthalpie de réaction.

Thème d'enseignement

 - Bilan thermique d'une
 réaction acido-basique totale.

Matériel

3 A+ :

 erlen de 150 mL, (HCl, NaOH) 2
 calorimètre, avec système d'agitation et
 bouchon percé, 1
 sonde de température (gamme -20 à 150 °C) ou
 thermomètre de précision ($\pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}^1$), 1

Réactifs

 HCl_(aq) à environ 12 mol·L⁻¹ ~ 20 mL,
 hydroxyde de sodium, NaOH ~ 8 g,
 acide oxalique, H₂C₂O₄, 2 H₂O ~ 7 g,
 phénolphthaléine à 0,1% (alcool).

Principe

Les mesures des températures dans un calorimètre avant et après le mélange de la soude avec l'acide chlorhydrique permettent de déterminer l'enthalpie de la réaction :



Mode opératoire

a) Préparation de 100 mL de solution à ~ 2 mol·L⁻¹ de NaOH et étalonnage

 Peser au trébuchet 8,0 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis les dissoudre dans 100 mL d'eau distillée, dans un erlen gradué. Pour étalonner la solution, il faudrait préparer une solution d'acide oxalique d'une concentration supérieure à la solubilité de cet acide. Il est donc indispensable d'effectuer un étalonnage par pesée. En adaptant le mode opératoire de la fiche 3 B.1, on étalonne la solution d'hydroxyde de sodium à partir de masses d'acide oxalique dihydraté d'environ exactement 2,400 g, que l'on dissout dans de l'eau distillée. On peut aussi diluer la solution de NaOH au 1/10^e, avec précision, puis doser la solution obtenue en utilisant une solution étalon à 0,1 mol·L⁻¹ d'acide oxalique.

b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 2 mol·L⁻¹ de chlorure d'hydrogène et étalonnage

 Verser environ 60 mL d'eau distillée dans un erlen gradué. Ajouter 16 mL (mesurés à l'éprouvette) de solution commerciale de HCl et compléter à 100 mL. Homogénéiser, puis doser 20 mL de cette solution avec la solution à 2 mol·L⁻¹ d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphthaléine.

c) Réaction acido-basique

 Mettre 90 mL d'eau et 10 mL de la solution à 2 mol·L⁻¹ de chlorure d'hydrogène dans le vase du calorimètre. Noter la température de la solution lorsqu'elle est stable. Ajouter 10 mL de solution 2 mol·L⁻¹ d'hydroxyde de sodium. Agiter. Attendre à nouveau que la température se stabilise, puis noter la température la plus élevée atteinte par le mélange.

¹ Ou mieux, si possible, $\pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$.



Compléments théoriques

La réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude, qui sont totalement dissociés, est une réaction « totale ». La variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ associée à cette réaction « totale » est la quantité de chaleur produite lors de la réaction.

Dans un calorimètre, les pertes thermiques sont, sinon complètement nulles, du moins négligeables. On peut considérer qu'une partie de la chaleur dégagée par la réaction sert à augmenter la température des différents éléments du calorimètre (récipient, thermomètre, agitateur) et définir alors sa *capacité thermique* (ex « valeur en eau du calorimètre »). C'est une constante propre à chaque calorimètre ; elle correspond à la quantité d'eau susceptible d'absorber la même quantité de chaleur que celle absorbée par l'appareil et tous ses accessoires.

$$\Delta Q = m_T c_{\text{H}_2\text{O}} (T_f - T_i) + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_r H^\circ = 0$$

où m_T (g) est la quantité d'eau totale présente dans le calorimètre après réaction, $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol) la quantité d'eau formée au cours de la réaction et $c_{\text{H}_2\text{O}}$, la capacité thermique (ex « chaleur massique ») de la substance, ici l'eau : $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ soit $75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ici on négligera la capacité thermique du calorimètre dans les calculs.

Détermination de la capacité thermique d'un calorimètre

Pour déterminer la capacité thermique d'un calorimètre, on peut utiliser la réaction de dissolution d'un sel, (NH_4Cl , LiCl ou KNO_3) dont l'enthalpie de dissolution est tabulée.

On met 100 mL d'eau dans le calorimètre et on note la température d'équilibre ; on ajoute alors rapidement 0,1 mole de chlorure d'ammonium, en s'assurant qu'il n'en reste pas sur les parois. On agit et on note la température minimale (cette réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ = 14,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ou maximale si la réaction est exothermique. En considérant que la dissolution se fait à volume constant, la différence entre les quantités de chaleur attendue et mise en jeu représente la capacité thermique du calorimètre. Avec 5,350 g de chlorure d'ammonium (soit 0,100 mol) et un vase de Dewar de 500 cm^3 , nous avons relevé au laboratoire de TP des températures $T_i = 19,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_f = 15,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Le calcul montre que l'incertitude la plus importante concerne l'évaluation de $(T_f - T_i)$.

$$Q = -n \Delta_r H^\circ = (m c_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{calo}}) (T_f - T_i)$$

d'où l'on tire la valeur : $c_{\text{calo}} = 14 \pm 1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ pour ce vase de Dewar de 500 cm^3 . Cette valeur justifie que nous la négligions dans nos calculs.

Compléments culturels

Le calorimètre est aussi appelé vase de DEWAR, du nom de son inventeur, physicien et chimiste écossais (1842-1923). Il est constitué d'un vase à deux parois, argentées intérieurement¹, et entre lesquelles on a fait le vide. Au laboratoire, un tel vase est entouré d'une enceinte de bois, le système d'agitation est une tige de téflon sur laquelle sont fixées des ailettes (toujours en téflon) et nous utilisons une sonde de température reliée à un afficheur numérique. Cet ensemble est assez bien isolé puisque la température en fin d'expérience varie de moins de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ en 45 mn.

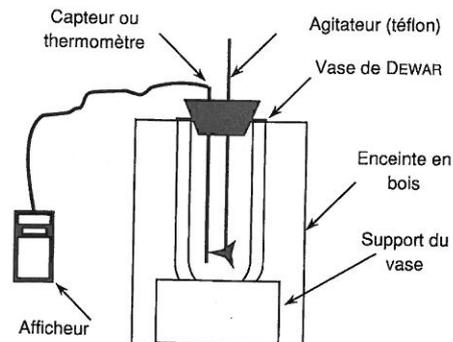


Fig. 3 D.1: schéma du calorimètre utilisé.

¹ Les parois sont argentées afin de diminuer les pertes par radiation.



ent dissociés, est une réaction
ale » est la quantité de chaleur

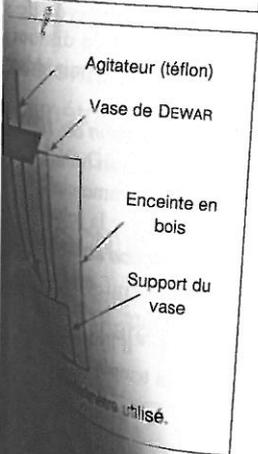
nulles, du moins négligeables.
éaction sert à augmenter la
être, agitateur) et définir alors
e constante propre à chaque
la même quantité de chaleur

près réaction, n_{H_2O} (mol) la
ue (ex « chaleur massique »)
liger la capacité thermique

r la réaction de dissolution
ée.

équilibre ; on ajoute alors
reste pas sur les parois. On
, $\Delta_r H^\circ = 14,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou
solution se fait à volume
jeu représente la capacité
, 0,100 mol) et un vase de
températures $T_i = 19,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et
de l'évaluation de $(T_f - T_i)$.

) cm^3 . Cette valeur justifie



Mesures

Étalonnage par pesée

Masse m_A de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ pesée : (2,326 ± 0,001) g (2,385 ± 0,001) g (2,391 ± 0,001) g

Masse molaire de l'acide étalon : $M_A = 126,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume V_e de solution de NaOH : (16,6 ± 0,1) mL (17,0 ± 0,1) mL (17,25 ± 0,1) mL

Dosage de l'acide chlorhydrique

Volume de la prise d'essai (HCl_{aq}) : (20,00 ± 0,06) mL

Volume équivalent moyen : (13,4 ± 0,1) mL

Calorimétrie

Volume de la prise d'essai d'acide : $V_1 = (10,00 \pm 0,04) \text{ mL}$

Volume de la prise d'essai de soude : $V_2 = (10,00 \pm 0,04) \text{ mL}$

Température initiale : $T_i = (19,3 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$

Température finale : $T_f = (21,4 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$

Calculs

Préliminaires

Titre de la solution d'hydroxyde de sodium : les trois dosages conduisent à trois valeurs de C_B avec $C_B = 2 (m_A / M_A V_e) 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dont on fait ensuite la moyenne : $C_{Bm} = (2,22 \pm 0,01) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Titre C_a de la solution « d'acide chlorhydrique » : $C_a = (1,49 \pm 0,02) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Enthalpie de la réaction

La concentration la plus faible, ici C_a , fixe la quantité d'eau formée au cours de la réaction donc :

$$n_{H_2O} = C_a V_a \text{ et } \Delta_r H^\circ = m_T c_{H_2O} (T_f - T_i) / C_a V_a$$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r H^\circ \left[\frac{2\Delta T}{(T_f - T_i)} + \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_a}{V_a} + \frac{\Delta m}{m} \right]$$

$$\Delta_r H^\circ (19^\circ\text{C}) = (59 \pm 5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec la valeur couramment avancée ¹, $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Négliger la capacité thermique du calorimètre est tout à fait justifié : on a vu qu'elle est très faible.

¹ Cette enthalpie peut aussi être calculée à partir des enthalpies de formation de : H_2O , $\Delta_f H^\circ(H_2O) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et des ions solvatés, H^+_{aq} , $\Delta_f H^\circ(H^+)_{aq} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et HO^-_{aq} , $\Delta_f H^\circ(HO^-)_{aq} = -230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4]. Le calcul donne alors environ $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, [M30].