



Partie 2. Application du 1^{er} principe à un système siège d'une réaction

2.3. Accès à l'enthalpie standard de réaction par l'expérience

L'enthalpie standard de réaction porte des informations sur le sens et la valeur du transfert thermique mis en jeu lors d'une transformation chimique isotherme et isobare. Ainsi, on peut se demander :

Problématique

- Comment déterminer expérimentalement la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$?

Objectifs du chapitre

→ Capacité expérimentale :

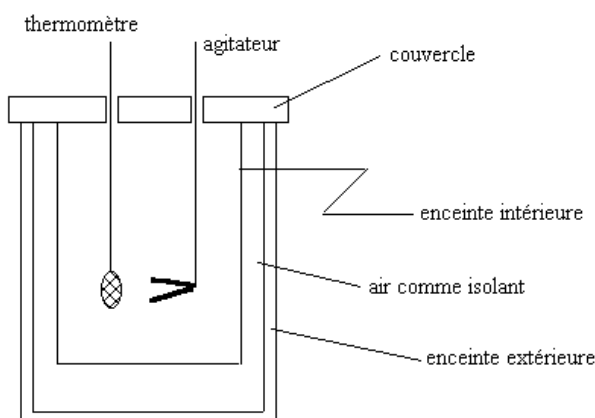
- Déterminer une enthalpie standard de réaction à température ambiante.

1. Détermination par calorimétrie

1.1. Rappels sur la calorimétrie

- Qu'est-ce qu'un calorimètre ?
- Quel système étudier ?
- Pourquoi et comment déterminer la capacité thermique du calorimètre avant toute mesure ?

Doc 1 : Schéma de principe d'un calorimètre



1.2. Exploitation d'une expérience

- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dissolution du sulfate de sodium dans l'eau à partir des données du document 2.

Doc 2 : Protocole et résultats obtenus lors d'une mesure calorimétrique

50 mL d'eau (= 50 g, soit 2,8 mol) sont introduits dans un calorimètre dont la capacité thermique C_{cal} a été préalablement mesurée. Quand la température se stabilise (on mesure alors $T_1 = 21\text{ °C}$), on dissout $m = 4,0\text{ g}$ (soit $2,8 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$) de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4 , $M = 142\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La dissolution est modélisée par l'équation de réaction : $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2\text{ Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

La température est enregistrée au cours du temps. La valeur maximale enregistrée est $T_2 = 23\text{ °C}$.

2. Détermination utilisant le suivi thermique d'une tension à vide

Voir TP Gén 6 : la mesure de la tension à vide d'une pile en fonction de la température permet d'accéder à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ (et à l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$).

L'étude théorique utilise le fait que la tension à vide standard e° est reliée à la température par une relation du type :

$$e^\circ = \frac{1}{nF} (\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ)$$

Si $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont considérées constantes sur l'intervalle de température utilisé, alors le tracé de $e^\circ = f(T)$ donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\Delta_r H^\circ/nF$.