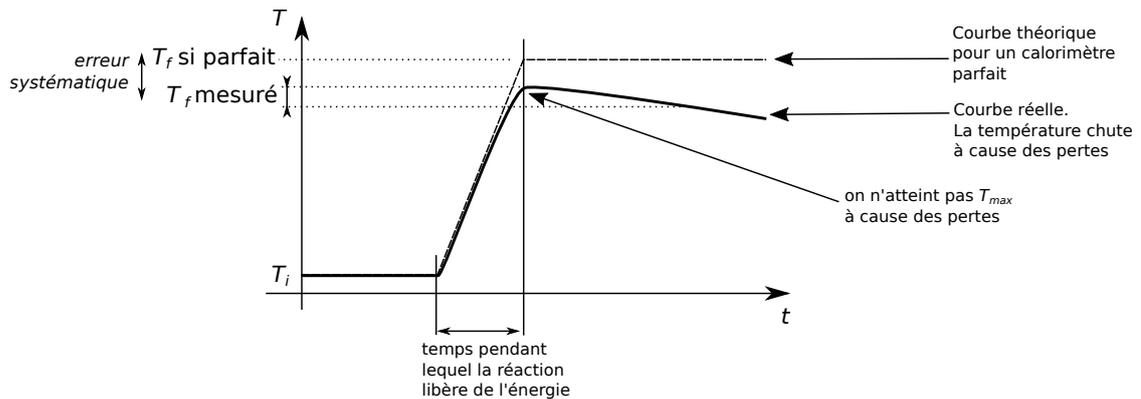


TP 10 : Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction – Discussion des résultats

La formule permettant de remonter à l'enthalpie standard de réaction à partir de l'expérience est :

$$-\Delta_r H^0 = \frac{m_{\text{tot eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}}}{\xi_{\text{max}}} (T_f - T_1).$$

- Pour établir cette formule nous avons supposé que le calorimètre est parfaitement calorifugé. Ce n'est en pratique pas le cas, et si on pouvait suivre la température en fonction du temps on aurait une courbe de ce type :



On voit déjà que la mesure de T_f est entachée d'une **erreur systématique**, c'est-à-dire d'une erreur qui va toujours dans le même sens et qui nous amène à sous-estimer T_f , assez facilement d'un ou deux degrés, voire plus :

$$\Delta T_{f, \text{systématique}} = -1 \text{ à } -2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

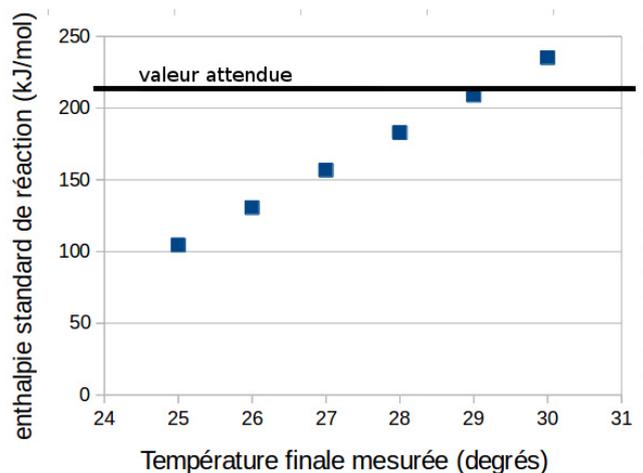
- Il faut ajouter à ceci que la mesure de T_f avec un thermomètre à alcool est précise au mieux à une graduation près (donc à $\pm 0.5^\circ\text{C}$), de même pour T_1 , si bien que l'incertitude sur $T_f - T_1$ due à la lecture est de $\pm 1^\circ\text{C}$. Cette erreur là est une **erreur aléatoire** (elle n'est pas toujours dans le même sens). Donc

$$\Delta T_{f, \text{aléatoire}} = \pm 1^\circ\text{C}.$$

- Il faudrait également ajouter les incertitudes liées à C_{calo} (qui est lui aussi déterminé de manière assez imprécise) et à ξ_{max} . Mais c'est celle sur T_f qui est la plus importante.

Il faut ensuite voir **comment l'erreur sur T_f se répercute sur la valeur calculée de $\Delta_r H^0$** . On peut utiliser la formule de propagation des incertitudes. On peut également calculer $\Delta_r H^0$ pour différentes valeurs de T_f . C'est ce qui est fait dans le graphique ci-contre (avec par ailleurs $T_1 = 21^\circ\text{C}$, $\xi_{\text{max}} = 0.04 \text{ mol}$, $C_{\text{calo}}/c_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$).

La valeur attendue est obtenue pour une mesure $T_f = 29^\circ\text{C}$. Mais on voit que la formule est assez sensible : si on sous-estime T_f de 2°C , on calcule alors $-\Delta_r H^0 = 156 \text{ kJ/mol}$, soit une erreur de 30% !



Rappels des résultats de la classe : On a conduit une étude des incertitudes de type A : la moyenne des résultats de la classe est $\Delta_r H^0 = -134 \text{ kJ/mol}$, et l'écart-type est $\sigma = 35 \text{ kJ/mol}$, ce qui nous a permis de calculer l'incertitude élargie $2\sigma/\sqrt{nb}$ de résultats, soit 24 kJ/mol . Donc finalement :

$$(\Delta_r H^0)_{\text{expérimental}} = (-1.3 \pm 0.3) \times 10^2 \text{ kJ/mol}, \quad \text{à comparer avec la valeur tabulée } (\Delta_r H^0)_{\text{tabulé}} = -218.6 \text{ kJ/mol}.$$

Les considérations précédente permettent d'expliquer les valeurs trop basses trouvées par la classe.

On notera également que l'analyse de l'incertitude de type A effectuée ne permet pas de prévoir ou d'expliquer l'erreur systématique, et qu'il faut pour cela réfléchir à ce que fait le protocole.