

A2 : Suivi simultané de l'avancement d'une réaction acido-basique par thermométrie et par pHmétrie

Pour une étude complète des dosages enthalpiques, on pourra se reporter à l'article « Dosages enthalpiques » paru dans le B.U.P N°851 (2) – Cahier enseignement supérieur.

L'étude présentée ci-dessous est simplifiée (calorimètre parfait, pas de prise en compte de l'enthalpie de mélange,...).

1. Etude théorique

Soit la réaction entre deux réactifs A et B conduisant à un produit P :



La réaction a lieu dans un réacteur adiabatique.

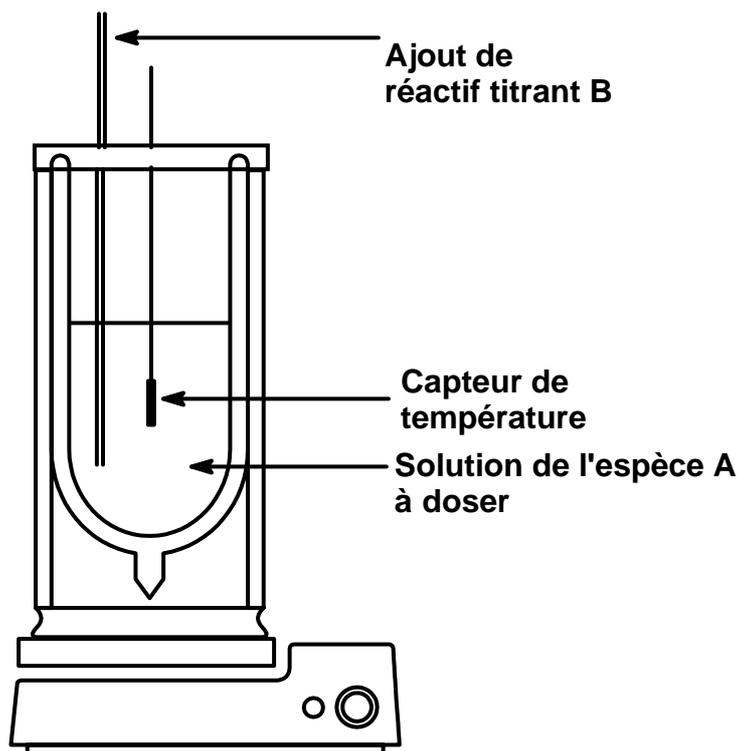


Tableau d'avancement :

A	B	P
$C_A V_A$	$C_B V_B$	
$C_A V_A - \xi$	$C_B V_B - \xi$	ξ

$$K = \frac{\frac{\xi}{V_A + V_B}}{\left(\frac{C_B V_B - \xi}{V_A + V_B}\right) \times \left(\frac{C_B V_B - \xi}{V_A + V_B}\right)} = \frac{\frac{\xi}{V_A + V_B}}{\left(\frac{C_B V_B - \xi}{V_A + V_B}\right) \times \left(\frac{f C_A V_A - \xi}{V_A + V_B}\right)}$$

avec $f = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$

Si on néglige la dilution : $V_A + V_B \approx V_A$

$$K = \frac{\frac{\xi}{V_A}}{\left(\frac{C_A V_A - \xi}{V_A}\right) \times \left(\frac{C_B V_B - \xi}{V_A}\right)} = \frac{\frac{\xi}{V_A}}{\left(\frac{C_A V_A - \xi}{V_A}\right) \times \left(\frac{f C_A V_A - \xi}{V_A}\right)}$$

Posons : $z = \frac{\xi}{V_A}$, Il vient :

$$K = \frac{z}{(C_A - z) \times (f C_A - z)}$$

soit : $z = K(f C_A^2 + z^2 - z C_A (f + 1))$ ou $K z^2 - [K C_A (f + 1) + 1] z + K^2 f C_A^2 = 0$

Réolvons cette équation du second degré :

$$\Delta = K^2 C_A^2 (f + 1)^2 + 1 + 2 K C_A (f + 1) - 4 K f C_A^2$$

$$z = \frac{K C_A (f + 1) + 1 \pm \sqrt{\Delta}}{2 K}$$

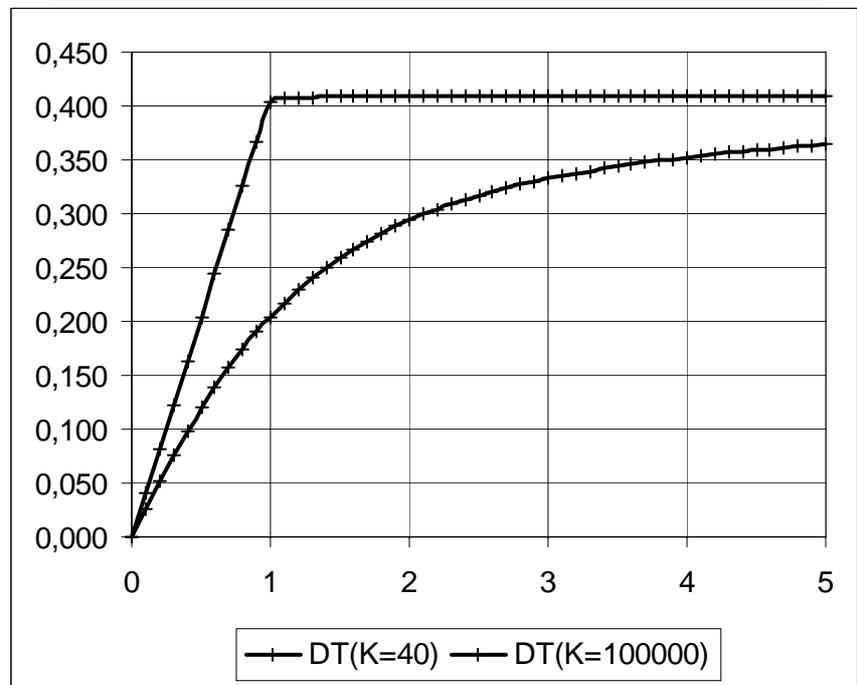
Dans un réacteur adiabatique (à pression constante) :

$$dH = 0 = C_S dT + \Delta_r H^\circ d\xi \quad (C_S \text{ désignant la capacité thermique du calorimètre et de son contenu})$$

d'où : $C_S \Delta T = -\Delta_r H^\circ \times \xi = -\Delta_r H^\circ \times V_A \times z$

Conclusion :

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ \times V_A}{C_S} \times \frac{K C_A (f + 1) + 1 - \sqrt{\Delta}}{2 K}$$



Courbes représentatives de ΔT en fonction de la fraction titrante f pour deux valeurs de la constante de réaction.

Valeurs numériques utilisées :

$$C_A = 0,050 \text{ mol/L} ; V_A = 0,100 \text{ L} ; C_S = 465 \text{ J/K} ; \Delta_r H^\circ = -38 \text{ kJ/mol} ; K = 40 \text{ et } K = 1,0 \times 10^5$$

2. Etude expérimentale

Suivi simultané de l'avancement d'une réaction acido-basique par thermométrie et par pH-métrie



Montage : une sonde résistive (thermistance) adaptée à un multimètre est utilisée pour mesurer la température du milieu réactionnel (affichage de la température au dixième de degré).

Un pHmètre équipé d'une électrode combinée de faible diamètre est utilisé pour mesurer le pH du milieu réactionnel.



3. Résultats expérimentaux

Réactif titrant : acide chlorhydrique
Ca=6,5 mol/L

Calorimètre : 50 mL sol hydroxyde de sodium Cb ≈ 1 mol/L + 150 mL d'eau distillée.

