

## TD8 : Applications du 1<sup>er</sup> Principe – Calorimétrie

### Rappels : le premier principe de la thermodynamique

L'expression générale du premier principe de la thermodynamique pour un système **fermé** est : <sup>1</sup>

$$(1) \Delta(U + E_c) = \sum_k W_k + Q$$

où

- $U$  est l'**énergie interne** du système
- $E_c$  est l'énergie cinétique **macroscopique** du système
- $\sum_k W_k$  est la somme des travaux des forces extérieures exercées sur le système lors de la transformation
- $Q$  est le transfert thermique **total** résultant de tous les échanges thermiques entre le système et le milieu extérieur lors de la transformation.

Dans le cas particulier où :

- le système étudié est **macroscopiquement au repos à l'état initial et à l'état final**, on a  $E_c(\text{initial}) = 0, E_c(\text{final}) = 0 \Rightarrow \Delta E_c = 0$
- le seul travail pris en compte est celui des **forces de pression** (transformation **thermoélastique**)

la relation (1) devient alors :

$$(2) \Delta U = W_P + Q = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV + Q$$

Si, de plus, le système évolue de manière **monobare** *i.e.*  $P_{\text{ext}} = \text{cste}$ , la relation (2) devient :

$$(3) \Delta U + P_{\text{ext}}(V_f - V_i) = Q$$

Enfin, si on a **équilibre mécanique** entre le système et le milieu extérieur à l'état final et à l'état initial, alors, à l'état initial et à l'état final,  $P = P_{\text{ext}}$ , où  $P$  est la pression dans le système (supposée uniforme), et la relation (3) s'écrit donc :

$$\Delta U + P(V_f - V_i) = \Delta(U + PV) = Q$$

Soit :

$$(4) \Delta H = Q$$

où  $H = U + PV$  est l'**enthalpie** du système.

Si la transformation du système peut être considérée comme **adiabatique** (pas d'échange thermique avec le milieu extérieur *i.e.*  $Q = 0$ ), alors on obtient la **relation fondamentale utilisée en calorimétrie monobare** :  $\Delta H = 0$ .

### 1. Utilisation de la fonction enthalpie

**Dans les § a) et b), le système étudié = {vase calorimétrique et son contenu}**

#### a) Cas d'une transformation d'un système sans réaction chimique

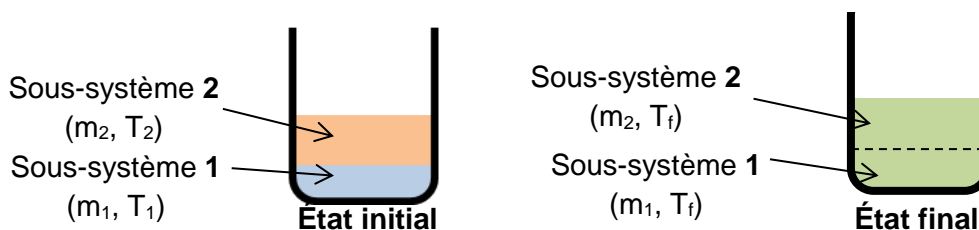
On considère qu'à l'état initial, le vase calorimétrique est à la température  $T_1$  et contient une masse  $m_1$  d'eau (ou de solution aqueuse, *etc*) à la température  $T_1$  (= sous-système 1) et une masse  $m_2$  d'eau (ou de solution aqueuse, *etc*) à la température  $T_2$  (= sous-système 2) : ceci est une modélisation du système « au moment du mélange ».

À l'état final, « juste après mélange », tout le système est à la température  $T_f$  (inaccessible à la mesure expérimentale directe en raison d'un temps d'homogénéisation **non nul** du système et de l'existence

<sup>1</sup> Cette expression du premier principe peut être vue comme une généralisation du théorème de l'énergie cinétique

d'échanges au sein du calorimètre).

Dans la figure 3 ci-après, on a représenté le système = { vase calorimétrique et son contenu } à l'état initial et à l'état final.



**Figure 3** : transformation étudiée (sans réaction chimique)

L'enthalpie du système est  $H = H_1 + H_2 + H_{calo}$  et on a  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{calo} = 0$ .

En notant  $T_f$  la température finale du mélange, on a :

- $\Delta H_1 = m_1 C_{p1} (T_f - T_1)$
- $\Delta H_2 = m_2 C_{p2} (T_f - T_2)$
- $\Delta H_{calo} = C_p(\text{calo}) (T_f - T_1)$

où  $C_{p1}$  (resp.  $C_{p2}$ ) (en  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) est la capacité thermique **massique** à pression constante du sous-système 1 (resp. 2) et  $C_p(\text{calo})$  est la capacité calorifique à pression constante du calorimètre (en  $\text{J K}^{-1}$ ).

On a alors :

$$(m_1 C_{p1} + C_p(\text{calo})) (T_f - T_1) + m_2 C_{p2} (T_f - T_2) = 0$$

Cette relation peut être utilisée pour déterminer la valeur de  $C_p(\text{calo})$  ou de  $\mu$  (partie 1).

### b) Cas d'un système avec une réaction chimique

Pour étudier le cas d'un système avec réaction chimique, on utilise le fait que la fonction enthalpie est une **fonction d'état**. Ceci signifie que la valeur de l'enthalpie du système **ne dépend que de l'état** du système. Autrement dit, pour deux transformations *qui partent du même état initial du système et qui aboutissent au même état final*, la variation d'enthalpie  $\Delta H = H_f - H_i$  est la même pour les deux transformations.

On considère qu'à l'état initial, le vase calorimétrique est à la température  $T_1$  et contient le sous-système 1 de masse  $m_1$ , de composition  $\{n_j(i), 1 \leq j \leq p\}^2$  à la température  $T_1$  ainsi que le sous-système 2 de masse  $m_2$ , de composition  $\{n_k(i), 1 \leq k \leq q\}^3$  à la température  $T_2$ .

À l'état final, le vase calorimétrique, le sous-système 1 de masse  $m_1$ , de composition  $\{n_j(f), 1 \leq j \leq p\}^4$ , le sous-système 2 de masse  $m_2$ , de composition  $\{n_k(f), 1 \leq k \leq q\}^5$  sont à la température  $T_f$ .

La transformation étudiée est représentée dans la figure 4 ci-après :

<sup>2</sup>  $n_j(i)$  désigne la quantité de matière initiale du constituant  $j$  dans le sous-système 1

<sup>3</sup>  $n_k(i)$  désigne la quantité de matière initiale du constituant  $k$  dans le sous-système 2

<sup>4</sup>  $n_j(f)$  désigne la quantité de matière finale du constituant  $j$  dans le sous-système 1

<sup>5</sup>  $n_k(f)$  désigne la quantité de matière finale du constituant  $k$  dans le sous-système 2

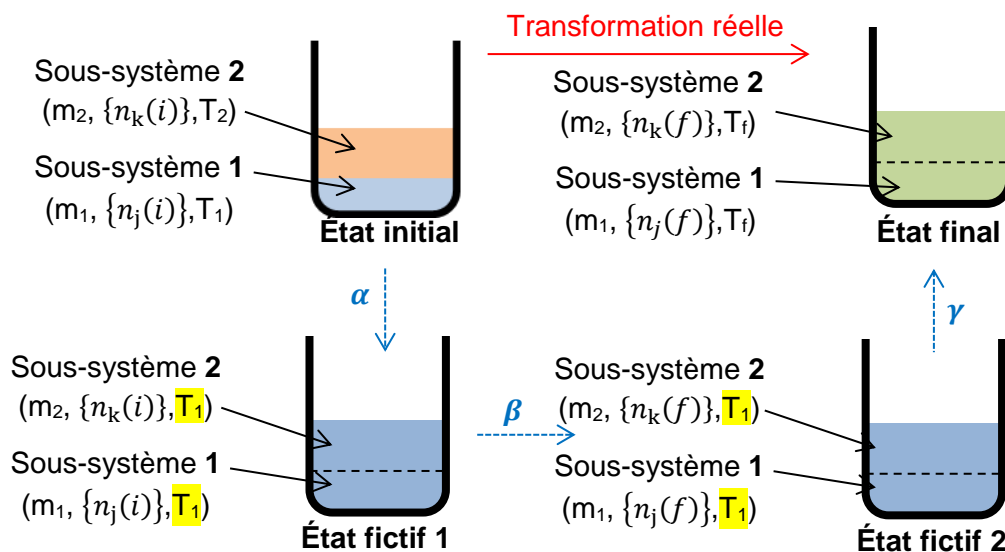


Figure 4 : transformation étudiée (avec réaction chimique)

On peut également passer de l'état initial à l'état final par la transformation réelle mais aussi par une transformation *fictive* décrite ci-dessus, qui passerait par les états fictifs 1 et 2. Ainsi :

**Étape  $\alpha$**  = état initial  $\rightarrow$  état fictif 1 : le sous-système 2 passe de la température  $T_2$  à la température  $T_1$  sans réaction :  $\Delta H(\alpha) = \Delta H_1(\alpha) + \Delta H_2(\alpha) + \Delta H_{\text{calo}}(\alpha) = m_2 C_{p2}(T_1 - T_2)$

**Étape  $\beta$**  = état fictif 1  $\rightarrow$  état fictif 2, la réaction chimique se produit à la température  $T_1$ , donc  $\Delta H(\beta) = \Delta_r H^\circ(T_1) \cdot \xi_f$

**Étape  $\gamma$**  = état fictif 2  $\rightarrow$  état final, tout le système étudié passe de la température  $T_1$  à la température  $T_f$ , donc :

$$\Delta H(\gamma) = \Delta H_1(\gamma) + \Delta H_2(\gamma) + \Delta H_{\text{calo}}(\gamma) = (m_1 C'_{p1} + m_2 C'_{p2} + C_p(\text{calo})) \cdot (T_f - T_1)$$

Or :

$$\Delta H = 0 = \Delta H(\alpha) + \Delta H(\beta) + \Delta H(\gamma)$$

Donc :

$$m_2 C_{p2}(T_1 - T_2) + \Delta_r H^\circ(T_1) \cdot \xi_f + (m_1 C'_{p1} + m_2 C'_{p2} + C_p(\text{calo})) \cdot (T_f - T_1) = 0$$

Cette relation peut être utilisée pour déterminer la valeur de  $\Delta_r H^\circ(T_1)$ .

### Exercice 1 : Métallurgie du zinc par voie sèche

Les données nécessaires à la résolution de cette partie sont regroupées à la fin de l'énoncé de cet exercice.

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc (ou « blende ») en oxyde de zinc, puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermo-dynamiques de chacune de ces deux étapes.

Le « grillage » de la blende consiste à la transformer en présence d'air, à une température de 1350 K, selon la réaction (1) d'équation :  $\text{ZnS}(s) + 3/2 \text{O}_2(g) = \text{ZnO}(s) + \text{SO}_2(g)$

- 1) À l'aide des données thermodynamiques, calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K. Cette réaction est-elle endo ou exothermique ?

Loi de HESS, à 298 K :  $\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}(s)) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(g)) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnS}(s)) - 3/2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(g))$

$$\text{AN : } \Delta_r H^\circ(1) = -348,0 - 296,9 + 202,9 + 0 = -442,0 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

La réaction (1) est donc *exothermique* dans le sens direct.

On cherche à déterminer si cette réaction peut être auto-entretenue, c'est-à-dire ici si la chaleur produite par la réaction (1) est suffisante pour porter le mélange réactionnel de 298 K à 1350 K. On suppose dans un premier temps que la blende utilisée est pure. On fait réagir 1 mol de blende avec la quantité d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en  $\text{O}_2(\text{g})$  et 0,8 en  $\text{N}_2(\text{g})$ ) appropriée pour que  $\text{ZnS}(\text{s})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  soient en proportions stœchiométriques ; on considère que la transformation impliquée est *isobare*, à la pression  $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$ , *totale* et se déroule dans ces conditions *adiabatiques*.

- 2) Calculer, dans ces conditions, la température atteinte par le mélange réactionnel. Que peut-on en conclure sur le caractère auto-entretenu de la réaction de grillage ?

Tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée (avec  $n_0 = 1 \text{ mol}$ ) :

$$\text{ZnS}_{(\text{s})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{g})} = \text{ZnO}_{(\text{s})} + \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})}$$

État initial	$n_0$	$n_1 = \frac{3}{2}n_0$	0	0	$4n_1 = 6n_0$
État intermédiaire	$n_0 - \xi$	$\frac{3}{2}(n_0 - \xi)$	$\xi$	$\xi$	$4n_1 = 6n_0$
État final	0	0	$n_0$	$n_0$	$4n_1 = 6n_0$

La réaction est auto-entretenue si la chaleur dégagée par la réaction permet de porter le milieu réactionnel à une température égale (ou supérieure) à 1350 K.

Le système étudié est le milieu réactionnel évoluant de manière *adiabatique* et *isobare*.

À l'état initial, la composition du système est précisée dans la première ligne du tableau d'avancement ci-dessus et sa température est  $T_0 = 298 \text{ K}$

À l'état final, la composition du système est précisée dans la troisième ligne du tableau d'avancement ci-dessus et sa température est  $T_f$  dont la valeur est à déterminer

On décompose la transformation étudiée en 2 transformations *fictives* faites de manière *diathermique* :

1) Transformation chimique à  $T_0 = 298 \text{ K}$  et  $P = P^\circ$  :  $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ(1) \cdot \xi_f$  avec  $\xi_f = n_0$ .

2) Élévation de température du milieu réactionnel de  $T_0 = 298 \text{ K}$  à  $T_f$

$$\Delta H_2 = (T_f - T_0) \cdot n_0 \cdot \left( C_p^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) + C_p^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) + 6 C_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) \right)$$

La transformation étudiée et l'enchaînement des deux étapes *fictives* 1) et 2) partent du même état initial et aboutissent au même état final du système donc :  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ , d'où :

$$\Delta H = Q = 0 = \Delta_r H^\circ(1) \cdot n_0 + (T_f - T_0) \cdot n_0 \cdot \left( C_p^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) + C_p^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) + 6 C_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})}) \right)$$

Soit :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ(1)}{C_p^\circ(\text{ZnO}_{(\text{s})}) + C_p^\circ(\text{SO}_{2(\text{g})}) + 6 C_p^\circ(\text{N}_{2(\text{g})})}$$

**A.N.** :  $T_f = 1840 \text{ K} > 1350 \text{ K}$  donc la réaction est ici *bien auto-entretenu*.

En fait la blende utilisée n'est pas pure ; le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice  $\text{SiO}_2(\text{s})$ , que l'on considère comme seule impureté présente et inerte dans les conditions de la transformation étudiée.

- 3) Calculer, pour 1 mol de  $\text{ZnS}(\text{s})$ , la quantité maximale (en mol) de  $\text{SiO}_2(\text{s})$  dans le minerai pour que la réaction de grillage soit auto-entretenue.

Tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée (avec  $n_0 = 1$  mol) :

$$\text{ZnS}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \quad \text{N}_2(\text{g}) \quad \text{SiO}_2(\text{s})$$

État initial	$n_0$	$n_1 = \frac{3}{2}n_0$	0	0	$4n_1 = 6n_0$	$n$
État intermédiaire	$n_0 - \xi$	$\frac{3}{2}(n_0 - \xi)$	$\xi$	$\xi$	$4n_1 = 6n_0$	$n$
État final	0	0	$n_0$	$n_0$	$4n_1 = 6n_0$	$n$

C'est le même raisonnement que dans la Q2 : on décompose la transformation étudiée en 2 transformations *fictives* faites de manière *diathermique* :

- 1) Transformation chimique à  $T_0 = 298$  K et  $P = P^\circ$  :  $\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ(1) \cdot \xi_f$  avec  $\xi_f = n_0$ .
- 2) Élévation de température du milieu réactionnel de  $T_0 = 298$  K à  $T_f$

$$\Delta H_2 = (T_f - T_0) \cdot \left[ n_0 \cdot \left( C_p^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) + C_p^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) \right) + n \cdot C_p^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) \right]$$

La transformation étudiée et l'enchaînement des deux étapes *fictives* 1) et 2) partent du même état initial et aboutissent au même état final du système donc  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ , d'où :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ(1) \cdot n_0}{n_0 \cdot \left( C_p^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) + C_p^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) \right) + n \cdot C_p^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))}$$

Pour  $n = n_{\max}$ , on a  $T_f = T_f(\text{min}) = 1350$  K, d'où :

$$n_0 \cdot \left( C_p^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) + C_p^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) \right) + n_{\max} \cdot C_p^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = - \frac{\Delta_r H^\circ \cdot n_0}{T_f(\text{min}) - T_0}$$

$$n_{\max} = - \frac{n_0}{C_p^\circ(\text{SiO}_2(\text{s}))} \left[ \frac{\Delta_r H^\circ}{T_f(\text{min}) - T_0} + C_p^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) + C_p^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) + 6 C_p^\circ(\text{N}_2(\text{g})) \right]$$

A.N. :  $n_{\max} = 1,84$  mol.

- 4) En déduire la valeur minimale de la fraction massique  $w$  du minerai en  $\text{ZnS}(\text{s})$  pour que la réaction de grillage soit auto-entretenue.

$$w = w(\text{ZnS}(\text{s})) = \frac{m(\text{ZnS}(\text{s}))}{m(\text{ZnS}(\text{s})) + m(\text{SiO}_2(\text{s}))} = \left( 1 + \frac{m(\text{SiO}_2(\text{s}))}{m(\text{ZnS}(\text{s}))} \right)^{-1}$$

$$= \left( 1 + \frac{n(\text{SiO}_2(\text{s}))}{n(\text{ZnS}(\text{s}))} \cdot \frac{M(\text{SiO}_2(\text{s}))}{M(\text{ZnS}(\text{s}))} \right)^{-1}$$

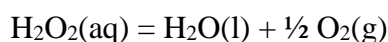
Pour  $w = w_{\min}$ ,  $\frac{n(\text{SiO}_2(\text{s}))}{n(\text{ZnS}(\text{s}))} = \frac{1,84}{1,00}$ , d'où :  $w_{\min} = \left( 1 + \frac{1,84}{1,00} \cdot \frac{60,1}{97,5} \right)^{-1} = 0,47$

**Données numériques (à 298 K pour les grandeurs thermodynamique) :**

	ZnS(s)	ZnO(s)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	SiO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	- 202,9	- 348,0		- 296,9		
$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	58,05	51,65		51,10	30,65	72,50
$M / \text{g mol}^{-1}$	97,5					60,1

## Exercice 2 : Détermination de l'enthalpie standard de dismutation du peroxyde d'hydrogène par calorimétrie monobare

Le peroxyde d'hydrogène se dismute lentement en solution aqueuse suivant la réaction d'équation :



Cette réaction est catalysée par les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . On se propose de déterminer la valeur de l'enthalpie standard de cette réaction  $\Delta_r H^\circ$  par calorimétrie monobare. Le mode opératoire est décrit ci-dessous :

- Dans le vase calorimétrique, introduire une masse  $m_1$  voisine de 100 g de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ( $C = 0,393 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\rho = 1,020 \text{ g mL}^{-1}$ ). Bien refermer le calorimètre.
- Mesurer la température du système contenu dans le vase calorimétrique toutes les minutes jusqu'à stabilisation (palier de température stable sur 3 à 4 minutes) à la température  $T_i = T_1$ .
- Puis, introduire dans le vase calorimétrique une masse  $m_2$  voisine de 10 g d'une solution aqueuse acidifiée de chlorure de fer(III) à la température  $T_2$  juste avant versement.
- Agiter doucement et continûment le contenu du vase calorimétrique. Mesurer la température du contenu du vase calorimétrique toutes les minutes. Déterminer la valeur de la température juste après le mélange  $T_f$  (température juste après mélange) puis  $\Delta T = T_f - T_i$  graphiquement par interpolation à  $t = 0$  avec la première portion de courbe affine du graphique  $T = f(t)$ .

On obtient les résultats expérimentaux suivants :

Masse en eau du calorimètre = 22,60 g  
 Masse  $m_1 = 100,00 \text{ g}$ , température  $T_1 = 27,1^\circ\text{C}$   
 Masse  $m_2 = 10,00 \text{ g}$ , température  $T_2 = 27,5^\circ\text{C}$   
 Température juste après mélange  $T_f = 33,7^\circ\text{C}$

La capacité calorifique à pression constante de toutes les solutions sont supposées égales à  $C_p(\text{eau}) = 4,185 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . La perte de masse due au départ de  $\text{O}_2(\text{g})$  sera considérée comme négligeable.

En expliquant votre raisonnement, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène  $\Delta_r H^\circ(T_1)$ .

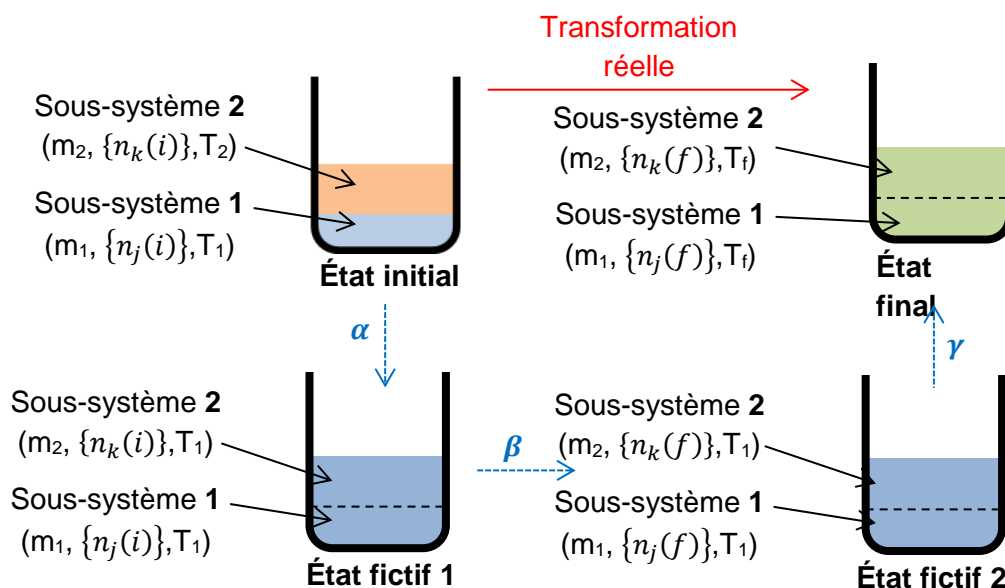
Comparer à la valeur tabulée  $\Delta_r H^\circ(T) = -94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $T = 298 \text{ K}$ .

Systeme étudié = {calorimètre et son contenu}

Premier principe de la thermodynamique à  $P_{\text{ext}} = \text{Cte}$  :  $\Delta H = 0$

Appelons sous-système 1 = {la masse  $m_1$  d'eau oxygénée à  $0,393 \text{ mol L}^{-1}$  dans le vase calorimétrique} à la température initiale  $T_1$  et sous-système 2 = {la masse  $m_2$  de solution aqueuse

acidifiée de chlorure de fer(III) introduite dans le vase calorimétrique} initialement à la température initiale  $T_2$ .



On peut également passer de l'état initial à l'état final par une transformation fictive qui passerait par les états fictifs 1 et 2. Ainsi :

**Étape  $\alpha$**  : on passe de l'état initial à l'état fictif 1, le sous-système 2 passe de la température  $T_2$  à la température  $T_1$  :

$$\Delta H(\alpha) = \Delta H_1(\alpha) + \Delta H_2(\alpha) + \Delta H_{\text{calo}}(\alpha) = m_2 C_p(\text{eau})(T_1 - T_2)$$

**Étape  $\beta$**  : on passe de l'état fictif 1 à l'état fictif 2, la réaction chimique étudiée se produit et le système revient à la température  $T_1$ , on a  $\Delta H(\beta) = \Delta_r H^\circ(T_1) \cdot \xi_f$  (on suppose que  $\Delta_r H^\circ$  varie très peu dans la gamme de températures étudiées (quelques °C ici).

**Étape  $\gamma$**  : on passe de l'état fictif 2 à l'état final, et tout le contenu du vase calorimétrique passe de la température  $T_1$  à la température  $T_f$  :

$$\Delta H(\gamma) = \Delta H_1(\gamma) + \Delta H_2(\gamma) + \Delta H_{\text{calo}}(\gamma) = (m_1 C_p(\text{eau}) + m_2 C_p(\text{eau}) + C_p(\text{calo})) \cdot (T_f - T_1)$$

Or  $\Delta H = 0 = \Delta H(\alpha) + \Delta H(\beta) + \Delta H(\gamma)$  et  $C_p(\text{calo}) = \mu \cdot C_p(\text{eau})$

Donc

$$m_2 C_p(\text{eau})(T_1 - T_2) + \Delta_r H^\circ(T_1) \cdot \xi_f + ((m_1 + m_2 + \mu) \cdot C_p(\text{eau})) \cdot (T_f - T_1) = 0$$

Soit :

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = -C_p(\text{eau}) \cdot \frac{(m_1 + m_2 + \mu) \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot (T_1 - T_2)}{\xi_f}$$

Le tableau d'avancement ci-dessous permet de déterminer la valeur de  $\xi_f$

	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
<b>État initial</b>	$n_0$				0
<b>État final</b>	$n_0 - \xi_f = 0$		Solvant		$\xi_f/2 = n_0/2$

Avec

$$n_0 = CV = \frac{Cm_1}{\rho} = \frac{0,393 \cdot 100,00}{1020,0} \approx 38,5 \text{ mmol} = \xi_f, \text{ d'où :}$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = -4,185 \cdot \frac{(100,00 + 10,00 + 22,60) \cdot (33,7 - 27,1) + 10,00 \cdot (27,1 - 27,5)}{0,0385}$$
$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ(T_1) \simeq -94,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La valeur de  $\Delta_r H^\circ(T_1)$  déterminée à  $T_1 = 27,10^\circ\text{C} = 300,1 \text{ K}$  et la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  tabulée à  $T = 298 \text{ K}$  sont très proches (à 0,1% près).