

Travaux Pratiques de Chimie



MP

2 heures

Calculatrices autorisées

Enthalpie standard de réaction

Objectif

L'objectif de ce TP est la mesure de l'enthalpie standard de décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution. Cette mesure se fera à l'aide d'un calorimètre et d'un thermomètre que l'élève aura intérêt à observer avant emploi. Les étudiants chercheront, par eux même dans la littérature disponible, les informations qui leur sembleront nécessaires.

1. Introduction

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) se décompose selon une réaction d'équation-bilan :



Question

Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de cette réaction, à 298 K, en indiquant les valeurs numériques utilisées.

Cette valeur confirme l'instabilité du peroxyde d'hydrogène.

Question

Expliquer pourquoi.

La solution de peroxyde d'hydrogène provient d'une solution commerciale «à 10 volumes», qui servira de *solution mère* (\mathcal{S}_0).

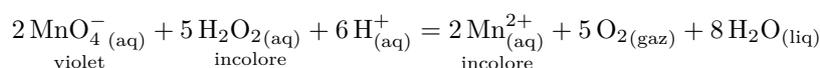
Question

En cherchant la signification de l'information fournie, calculer la concentration C_0 (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en H_2O_2 de la solution mère.

2. Dosage de la solution mère

Compte tenu de la réaction (1) de décomposition¹, une incertitude demeure sur la valeur réelle de la concentration C_0 . C'est pourquoi cette solution va être préalablement dosée.

La solution mère \mathcal{S}_0 va être dosée à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, de concentration $C = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La réaction du dosage a pour équation-bilan :



Question

Comment sera repérée l'équivalence ?

1. Cette décomposition est assez lente pour que l'eau oxygénée soit stockée avant commercialisation. En revanche, un flacon d'eau oxygéné ne peut se conserver longtemps.

Si l'on effectuait directement le dosage de 10 mL de solution mère \mathcal{S}_0 , le volume d'équivalence $V_{0\text{ eq}}$ serait inaccessible.

Question

Calculer ce volume.

Une telle valeur montre que le dosage ne sera pas effectué sur la solution mère. On doit préalablement réaliser une dilution de \mathcal{S}_0 afin d'obtenir une solution \mathcal{S}_1 de concentration $C_1 \ll C_0$, puis effectuer le dosage de C_1 .

Question

Sachant que le nouveau volume d'équivalence $V_{1\text{ eq}}$ ne devra pas excéder 20 mL (contenance moyenne d'une burette), quelle devrait être la concentration C_1 de \mathcal{S}_1 , pour en effectuer le dosage de 10 mL ?

Quel est alors le facteur de dilution (choisir le plus simple possible...il faudra le réaliser!)

À l'aide de la verrerie disponible, réaliser la solution \mathcal{S}_1 .

Question

Décrire les manipulations effectuées en nommant précisément le matériel utilisé.

On envisage maintenant le dosage.

- **Mise en garde 1** : La réalisation du dosage peut être d'abord lente : il convient souvent de verser environ un premier millilitre de solution titrante, puis d'attendre le virage du mélange. Lorsque celui-ci s'est produit, le dosage peut se poursuivre normalement.

Question

Proposez une explication.

- **Mise en garde 2** : Le dosage doit être effectué en milieu acide. C'est pourquoi dans le récipient qui contient le volume V_1 de solution à doser (prélèvement de \mathcal{S}_1) on versera le même volume V_1 d'une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Doser alors $V_1 = 10 \text{ mL}$ de \mathcal{S}_1 par la solution de permanganate de potassium.

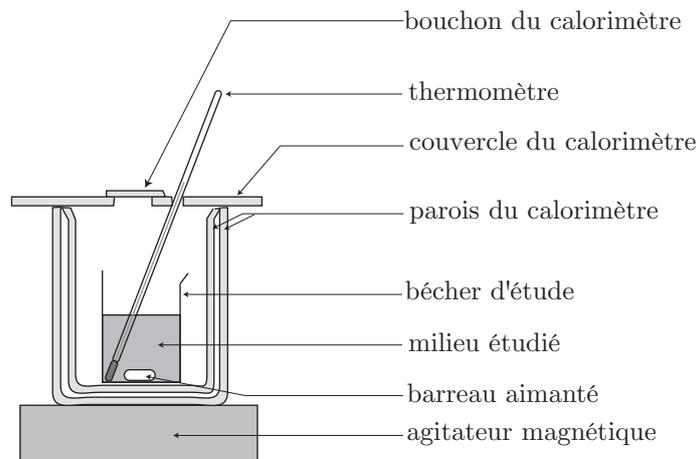
Questions

Quel volume d'équivalence trouve-t-on ?

En déduire les valeurs de C_1 et de C_0 , puis conclure.

3. Enthalpie standard de la réaction

La réaction adiabatique sera réalisée dans un calorimètre de capacité thermique $C \simeq 40,5 \text{ J.K}^{-1}$.



Mise en garde 3 : Avant l'introduction des liquides dans le bécher d'étude, le barreau aimanté sera mis en mouvement, avec une vitesse de rotation choisie de manière à éviter le « décrochage » avec l'agitateur magnétique. On introduira également le thermomètre en veillant à ce qu'il pénètre dans le bécher d'étude sans toucher le barreau aimanté.

La réaction (1) de décomposition est considérablement accélérée en présence d'ions Fe^{3+} qui la catalysent. C'est

cette réaction catalysée qui sera étudiée.

La capacité thermique des solutions aqueuses (le peroxyde d'hydrogène ou de sulfate de fer III) sera assimilée à celle de l'eau.

- Placer le calorimètre sur l'agitateur magnétique.
- Introduire, dans le calorimètre, exactement $V_0 = 50,0$ mL de peroxyde d'hydrogène. Y placer également le barreau aimanté et plonger le thermomètre dans le liquide. Mettre la solution sous agitation et déposer l'entonnoir sur l'orifice du couvercle.
- Mesurer la température de la solution et la noter.
- Lorsque la température est stabilisée, ajouter via l'entonnoir $V_2 = 10$ mL de la solution de sulfate de fer III à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Enlever l'entonnoir et refermer l'orifice du calorimètre.
- À partir de l'instant du mélange ($t = 0$), relever régulièrement la température (par exemple toutes les 30 secondes), jusqu'à stabilisation de la température.

Remplir le tableau suivant (le nombre de colonnes est indicatif : il ne sera peut-être pas nécessaire de les remplir toutes) :

t (min)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
T (°C)															

t (min)	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5
T (°C)															

puis reporter ces résultats sur une courbe que l'on fournira avec le compte-rendu du TP.

Question

En déduire la variation de température ΔT (en °C) du milieu réactionnel, au cours de la réaction.

En réalisant un bilan, on peut trouver l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction (1) en fonction de ΔT , V_0 , V_2 , C_0 (concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène), C (capacité thermique du calorimètre), $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ et $c_{p\text{H}_2\text{O}}$ (masse volumique et capacité thermique massiques de l'eau).

Questions

1. Fournir cette expression et l'évaluer numériquement.
2. Déterminer la valeur théorique de $\Delta_r H_{\text{théorique}}^0$ correspondant à cette réaction (vous indiquerez les valeurs numériques que vous avez dû vous procurer).
3. Conclure.

3. Capacité thermique du calorimètre

La valeur de la capacité thermique du calorimètre a été fournie dans la section précédente.

Question

Concevoir et présenter un protocole permettant de mesurer cette capacité thermique.

Mettre en œuvre ce protocole ; fournir les diverses valeurs numériques relevées et calculer C . Conclure.

Matériel disponiblePAILLASSES ÉLÈVES

- 1 agitateur magnétique + 1 barreau aimanté;
- 1 calorimètre;
- sac plastique de protection du calorimètre;
- 1 thermomètre précis à $0,1^{\circ}\text{C}$;
- 1 fiole jaugée de 50 mL + 1 fiole jaugée de 100 mL;
- 2 pipettes jaugées de 10 mL + 1 pipette jaugée de 5 mL + 1 propipette;
- 1 burette graduée + 1 potence;
- 3 béchers de 100 mL;
- 1 erlenmeyer de 100 mL;
- 1 entonnoir en plastique;
- 1 éprouvette graduée de 50 mL;
- 1 ordinateur connecté à internet;
- 1 flacon d'eau distillée;
- 1 pissette d'eau distillée;
- 2 pots à yaourt.

PAILLASSE GÉNÉRALE

- 1 balance pouvant peser 300 g (précise à 0,1 g);
- Solution commerciale d'eau oxygénée à 10 volumes (100 mL par groupe);
- Solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (30 mL par groupe);
- Solution de sulfate de fer III à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (20 mL par groupe);
- Solution de permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (50 mL par groupe);
- eau chaude à $T \geq 60^{\circ}\text{C}$ (50 mL par groupe);
- papier millimétré cartésien;
- Eau placée au réfrigérateur un jour avant (50 mL par groupe);
- Handbook of chemistry (si disponible).

