

TP Calorimétrie

Détermination d'une enthalpie standard de réaction

Matériel :**Sur chaque paillasse :**

Un calorimètre Didalab PTD039505 (avec béccher en aluminium et béccher en verre et agitateur), un thermomètre "Tenma TP101" et sa notice d'utilisation, une coupelle, un agitateur magnétique chauffant, un béccher de 250mL, une éprouvette graduée de 200mL.

Sur la paillasse professeur :

Une balance de précision, quelques thermomètres "Tenma TP101" supplémentaires (9 ?)

de la poudre de zinc, de l'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹, de la soude à 1 mol.L⁻¹, du sulfate de cuivre à 0,2 mol.L⁻¹. (Prévoir par binôme : 6g de poudre de Zinc, 200 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹, 200 mL de soude à 1 mol.L⁻¹, 300 mL de sulfate de cuivre à 0,2 mol.L⁻¹),

le bidon de récupération des métaux lourds, des gants, des lunettes de protection.

CE : Déterminer une enthalpie standard de réaction.

Travail préparatoire :

- Revoir le cours de calorimétrie (Ch ThCh 1 X.Calorimétrie)
- Lire le texte du TP et préparer les bilans enthalpiques et l'étude théorique des réactions chimiques (paragraphe I.2, II.1.b, II.2.b).

I. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre par la méthode des mélanges

1. Protocole de la méthode des mélanges

- Verser 200 mL d'eau froide du robinet dans le calorimètre.
- Chauffer 200 mL d'eau du robinet jusqu'à environ 50°C. On placera un béccher sur le petit agitateur magnétique chauffant. On agitera afin d'homogénéiser la température. Et on notera précisément la température T_{2i} atteinte par l'eau.
- Mesurer la température ambiante d'équilibre atteinte par l'eau « froide » et le calorimètre T_{1i}.
- Rajouter les 200 mL d'eau chaude à la température T_{2i} dans le calorimètre.
- Fermer le calorimètre, et mesurer la température du mélange. Le thermomètre était à température ambiante T_{1i}, la température va s'élever par mélange avec l'eau chaude, puis elle va lentement baisser à cause des pertes thermiques du calorimètre. Relever la température maximale du mélange atteinte avant refroidissement T_f = T_{1f} = T_{2f}.

2. Bilan enthalpique lors de la méthode des mélanges

Système considéré : le calorimètre et son contenu.

Par le premier principe, à pression constante, si on néglige les pertes thermiques : $\Delta H = Q_P = 0$

Or par extensivité, $\Delta H = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{sys}}$ avec :

ΔH_{cal} : variation d'enthalpie due à la variation de la température du calorimètre

ΔH_{sys} : variation d'enthalpie due à la transformation du système placé à l'intérieur.

Pour des changements de température :

$$\Delta H_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_{i,\text{cal}}).$$

$$\Delta H_{\text{sys}} = \sum_i m_i C_{\text{pmj}} (T_{i,f} - T_{i,i})$$

avec C_{pmj} capacité thermique massique (J.K⁻¹.kg⁻¹) de l'espèce i me masse m_i

- En déduire l'expression littérale de la capacité thermique du calorimètre C_{cal}.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau c_{eau} = 4,18 J.g⁻¹.K⁻¹.

3. Résultat de la mesure

- Télécharger le Jupiter Notebook « Notebook_TP_Calorimétrie.ipynb » sur le site de la classe.
- Entrer vos résultats de mesure et votre expression littérale de C_{cal} dans le Notebook.
- Lister sur votre compte-rendu les principales causes d'incertitude (sans les évaluer).
- Evaluer dans le Notebook le résultat de la mesure et son incertitude-type.
- Présenter correctement le résultat sur votre compte-rendu.

II. Détermination d'enthalpies standard de réaction

Remarque : on assimilera par la suite la capacité thermique d'une solution aqueuse (quelconque) à celle de l'eau.

1. Enthalpie de réaction d'oxydoréduction

a) Protocole :

- Verser 300 mL de solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le calorimètre (préalablement rincé à l'eau froide) et mesurer la température d'équilibre T_i .
- Rajouter dans le calorimètre 6g de poudre de zinc (ajouter en une seule fois et fermer rapidement le couvercle avec l'agitateur et le thermomètre).
- Fermer et agiter vigoureusement. Relever la température maximale atteinte T_f .

b) Bilan enthalpique :

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction.
- Montrer que la réaction est quantitative.
- Montrer que la poudre de zinc est introduite en excès et en déduire l'avancement maximal x_{max} .
- Faire un bilan enthalpique en négligeant les pertes thermiques du calorimètre. On assimilera les capacités thermiques des solutions aqueuses à celle de l'eau et on pourra négliger les capacités thermiques du zinc restant et du cuivre formé.
- En déduire l'expression théorique de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ en fonction des températures T_i et T_f .

c) Résultat de la mesure et incertitude :

- Calculer numériquement dans le Notebook la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction et son incertitude.
- Calculer grâce aux données thermodynamique la valeur théorique à 298 K de l'enthalpie standard de réaction.
- Comparer les valeurs expérimentales et théoriques (calculer l'écart normalisé). Conclure.

Données :

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

A 298 K	Zn^{2+}	Cu^{2+}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-152.8	+65.8

A 298 K	eau	Cu(s)	Zn(s)
C_{pm} (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	4180	385	318

A 298 K	Zn^{2+}/Zn	Cu^{2+}/Cu
E° (V/ESH)	-0.76	0.34

2. Enthalpie de réaction acido-basique

a) Protocole :

- Introduire dans le calorimètre 200mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹. Relever la température initiale T_i.
- Rajouter 200mL de soude à 1 mol.L⁻¹ (à la même température ambiante T_i).
- Fermer, agiter et relever la température maximale atteinte T_f.

b) Bilan enthalpique :

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique.
- Faire le bilan enthalpique dans le cas où on néglige les pertes thermiques. La démarche est la même qu'au I mais ici $\Delta H_{\text{sys}} = \sum_j m_j C_{\text{pmj}}(T_{j,f} - T_{j,i}) + \xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ(P^\circ, T_i)$
où m_j est la masse du constituant j à la fin de la réaction, C_{pmj} sa capacité thermique massique assimilée à celle de l'eau pour toutes les solutions aqueuses,
où ξ_{max} est l'avancement final de la réaction,
on se place dans l'approximation d'Ellingham.
- En déduire l'expression de l'enthalpie standard de réaction Δ_rH° en fonction des températures T_i et T_f.

c) Résultat de la mesure et incertitude :

- Calculer numériquement dans le Notebook la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction et son incertitude. Présenter correctement le résultat sur votre compte-rendu.
- Cette réaction est-elle exothermique ou endothermique ?
- Calculer grâce aux données thermodynamiques ci-dessous la valeur théorique à 298 K de l'enthalpie standard de réaction.
- Comparer les valeurs expérimentales et théoriques (calculer l'écart normalisé). Conclure sur votre compte-rendu.

Données :

A 298 K	Δ _f H° (kJ.mol ⁻¹)
H ⁺ (aq)	0
H ₂ O	-286
HO ⁻	-230

Rédiger un bilan de ce TP.