TP 06 : Détermination d'une enthalpie standard de réaction (thème chimie)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Bilans d'énergie	Mettre en œuvre une technique de calorimétrie. Déterminer la valeur en eau d'un calorimètre.
Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques	Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

Revoir le chapitre ThCh-1 et préparer les questions 1 à 6.

1 Détermination de la capacité calorifique du calorimètre par la méthode des mélanges

1.1 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 bécher 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 (au centre du bécher et surtout pas en contact avec la plaque chauffante).
- 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** T_f du mélange atteinte avant refroidissement.

1.2 Étude théorique

1. Établir l'expression de la capacité C_{calo} du calorimètre en fonction des températures, des masses m_1 et m_2 d'eau mélangées, et de la capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{\text{eau}} = 4{,}18\,\text{J}\,\text{g}^{-1}\,\text{K}^{-1}$.
   Même si $m_1 = m_2$, on gardera ces deux masses distinctes dans l'expression.

1.3 Mesures et résultat

- Estimer l'incertitude maximale sur la masse m d'eau prélevée. L'incertitude maximale du thermomètre est $\Delta T = 0{,}5$ °C.
- Compléter le JupyterNotebook afin de déterminer la valeur de C_{calo} et son incertitude-type. Présenter correctement le résultat de la mesure.

2 Détermination d'enthalpies standard de réaction

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

2.1 Enthalpie de réaction d'oxydoréduction

Protocole

- Verser $V = 300\,\text{mL}$ de solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ à $C = 0{,}2\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ dans le calorimètre (préalablement rincé à l'eau froide) et mesurer la température d'équilibre T_i.
- Rajouter dans le calorimètre $m = 6\,\text{g}$ 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.

Bilan enthalpique

On donne à 298 K :

- Couple 1 $Cu^{2+}/Cu(s)$: $E_1^\circ = 0{,}34\,\text{V}$
- Couple 2 $Zn^{2+}/Zn(s)$: $E_2^\circ = -0{,}76\,\text{V}$
- $\dfrac{RT}{\mathcal{F}}\ln(10) \approx 0{,}6\,\text{V}$
- Enthalpie standard de formation :

	Zn^{2+}	Cu^{2+}
$\Delta_f H°(\text{kJ mol}^{-1})$	-152,8	65,8

- Capacité thermique massique

	eau	Cu(s)	Zn(s)
$C_{pm}(\text{J K}^{-1}\text{ kg}^{-1})$	4180	385	318

On donne aussi les masses molaires :

$$M(\text{Zn}) = 65{,}4\,\text{g mol}^{-1} \quad \text{et} \quad M(\text{Cu}) = 63{,}5\,\text{g mol}^{-1}$$

2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction. Montrer qu'elle est quantitative. Pour cela on exprimera la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard.
3. Montrer que la poudre de zinc est introduite en excès et en déduire l'avancement maximal $x_{\max}$.
4. Faire un bilan enthalpique en négligeant les pertes thermiques du calorimètre, mais en considérant la capacité thermique du calorimètre. On pourra négliger les capacités thermiques du zinc restant et du cuivre formé.
5. En déduire l'expression théorique de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ en fonction des températures T_i et T_f entre autres.

Mesures et résultat

- Compléter le JupyterNotebook et en déduire la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction ainsi que son incertitude-type. Présenter correctement votre résultat.
- Calculer grâce aux données thermodynamiques la valeur théorique à 298 K de l'enthalpie standard de réaction.
- Comparer les valeurs expérimentale et théorique (calculer l'écart normalisé). Conclure.

2.2 Enthalpie de réaction acido-basique

Protocole

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

Bilan enthalpique

On donne à 298 K les enthalpies standard de formation :

	H_2O	HO^-
$\Delta_f H°(\text{kJ mol}^{-1})$	-286	-230

6. Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique. Faire un bilan enthalpique en négligeant les pertes thermiques du calorimètre, mais en considérant sa capacité thermique. En déduire l'expression de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ en fonction des températures T_i et T_f entre autres. On distinguera la masse m_1 de solution de soude de la masse m_2 de solution d'acide chlorhydrique.

Mesures et résultat

- Compléter le JupyterNotebook et en déduire la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction ainsi que son incertitude-type. Présenter correctement votre résultat.
- Calculer grâce aux données thermodynamiques la valeur théorique à 298 K de l'enthalpie standard de réaction.
- Comparer les valeurs expérimentale et théorique (calculer l'écart normalisé). Conclure.