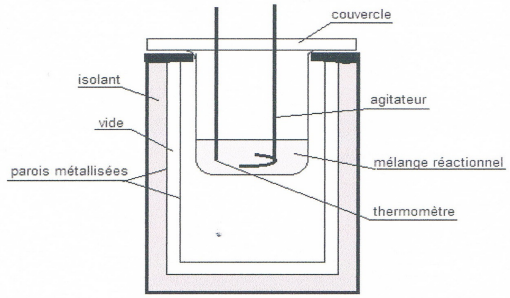
TP SPE

TP Mesure d'une enthalpie de réaction .

But du TP : mesurer une enthalpie de réaction .
Bien réfléchir, avant de vous lancer dans les manipulations, aux grandeurs que vous aurez à mesurer .
L'évolution de la température sera suivie à l'aide du logiciel logger pro .Avant chaque manipulation, régler la durée d'acquisition ainsi que le nombre d'échantillons mesurés par minute .

1- Description de la calorimétrie :

Un calorimètre est un récipient à travers lequel les échanges d'énergie sous forme de transfert thermique sont minimisés (nous les considérerons comme nuls) .
Il est constitué d'un vase Dewar (récipient creux dans lequel on fait le vide) entouré d'un isolant ce qui permet de limiter les transferts par conduction , les parois métallisées du vase permettent de limiter les échanges par rayonnement . La présence d'un couverte limite les échanges convectifs avec l'air extérieur .
On ajoute un thermomètre afin de pouvoir mesurer la température ainsi qu'un agitateur afin d'homogénéiser la température .
Les transformations se font sous pression atmosphérique supposée constante .



Prise en compte des fuites pour les mesures calorimétriques :
Un calorimètre idéal, c'est à dire parfaitement calorifugé n'existe pas. Il faut tenir compte des fuites thermiques qui ne manquent jamais de se produire, surtout avec les calorimètres courants.
Pour cela, on modélise l'évolution de la température dans un calorimètre au cours d'une mesure de la façon suivante :
AB : le calorimètre et son contenu initial sont théoriquement à l'équilibre . Dans une première approximation, en l'absence de toute réaction, la température dans le calorimètre est une fonction affine du temps t, la variation étant d'autant plus rapide que la différence de température avec l'extérieur est plus importante.
En B, on procède au mélange avec un corps pur.
Dans le cas du schéma, on imagine par exemple que la température du contenu du calorimètre baisse avant de remonter. Cette évolution ne joue pas de rôle dans le résultat final.
CD : le calorimètre et son contenu sont théoriquement de nouveau à l'équilibre.
Il s'agit de déterminer quelle a été la diminution de température, ou plutôt ce qu'elle aurait été si le calorimètre n'avait pas de fuites thermiques.
Pour cela, nous faisons un raisonnement simpliste appelé "correction simple" et qui est le suivant :
→ le phénomène étudié ici est le transfert thermique entre le contenu du calorimètre avant mélange (ou réaction) et le ou les corps purs ajoutés à l'instant $t_{mélange}$.
→ Il dure de la date $t_{mélange}$ à la date $t_{fin}=t_{mélange}+\tau$.
→ Pendant cet intervalle de temps τ, les fuites thermiques ont le temps d'intervenir et représentent une importante cause d'erreur.
Imaginons alors que le transfert thermique se produise instantanément à la date moyenne $t_{moy}=t_{mélange}+\frac{\tau}{2}$
D'une part, la courbe de température serait alors ABIFCD (BI prolongement rectiligne de AB et FC prolongement rectiligne de CD). D'autre part, les fuites thermiques n'auraient pas le temps d'intervenir. IF représente donc le refroidissement qui aurait lieu en l'absence des fuites thermiques, le refroidissement corrigé de cette cause d'erreur.
On prendra donc pour θ_{inti} et θ_{fin} les ordonnées des points I et F (et non celles des points B et M).
On obtient ainsi des valeurs θ_{inti} et θ_{fin} corrigées des fuites thermiques .

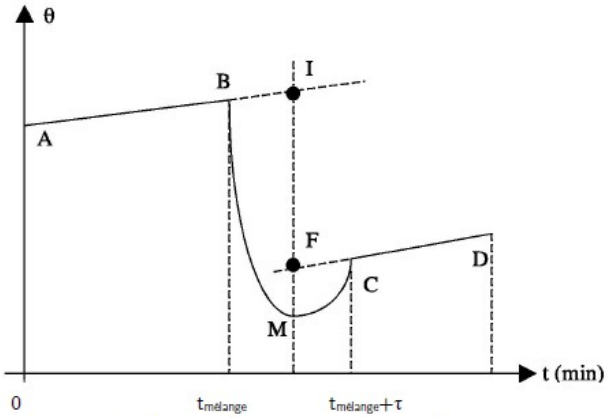


Figure 1 : Evolution de la température lors d'une mesure calorimétrique

Il est donc nécessaire avant toute mesure calorimétrique de relever la température θ en fonction du temps avant (courbe AB) et après (courbe CD) l'expérience.

2- Préréglage des paramètres d'acquisition :

→ Ouvrir le logiciel logger-pro .
→ Cliquer sur l'icône .

→ Cliquer sur paramètres, régler la durée d'acquisition à 360 s et demander la mesure de 10 échantillons par seconde .

3- Détermination de la valeur en eau du calorimètre :

→ Peser le calorimètre avec ses accessoires y compris la sonde de température .
→ Introduire ensuite approximativement m_1 =250 g d'eau froide .
→ Noter la masse totale avec précision.
→ Lancer l'acquisition et relever la température du système pendant Δt =3 min .
→ Mettre alors dans le calorimètre environ m_2 =250 g d'eau chaude à la température environ 60°C (Mesurer la température θ_2 de cette eau). La masse totale du dispositif sera mesurée à la fin de l'expérience, afin de déduire par différence la masse d'eau introduite lors de cette deuxième phase.
→ Continuer l'acquisition jusqu'à la fin des 360 s .
→ Faire un clic droit sur la courbe obtenue, cliquer sur options axes et entrer les valeurs maximale et minimale de l'axe des ordonnées afin que votre courbe soit la plus grande possible . Imprimer votre courbe .
→ Rincer le calorimètre à l'eau froide et le laisser ouvert afin qu'il ait le temps de refroidir avant la seconde expérience .
→ En déduire les températures corrigées θ_I et θ_F .
→ Déterminer la capacité thermique et la valeur en eau μ du calorimètre .

4- Détermination de l'enthalpie de neutralisation d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude :

4-1 Protocole :

Attention les solution utilisées sont assez concentrées, utiliser gants et lunettes .

→ Dans un calorimètre ,verser un volume v_1 d'environ 250 ml (peser exactement la masse m_1 d'acide introduite) d'acide chlorhydrique à 1 $mol.l^{-1}$ à température ambiante .
→ Relever la température à l'intérieur du calorimètre pendant environ 3 mn .
→ Verser un volume légèrement supérieur de soude à 1 $mol.l^{-1}$ (il faut bien sûr mesurer exactement la masse m_2 de soude introduite) .
→ Couvrir et agiter .
→ Poursuivre l'acquisition jusqu'à la fin des 360s .
→ Faire un clic droit sur la courbe obtenue, cliquer sur options axes et entrer les valeurs maximale et minimale de l'axe des ordonnées afin que votre courbe soit la plus grande possible . Imprimer votre courbe .
→ Rincer le calorimètre à l'eau froide et le laisser ouvert .

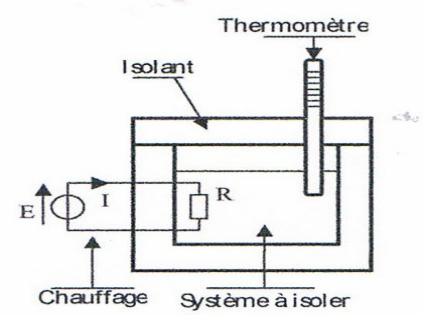
4-2 Exploitation :
La réaction est-elle endo ou exothermique ?

Au vu des masses pesées en acide et en base , déterminer quel est le réactif limitant au cours de votre expérience .
Déterminer l'enthalpie molaire de réaction de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude (le solvant étant ultra majoritaire, on assimilera la capacité thermique massique de la solution à celle de l'eau) .

5- Détermination d'enthalpie massique de fusion de la glace (ne pas mettre en œuvre) :
Proposer un protocole permettant de déterminer la valeur de l'enthalpie massique de fusion de la glace .
Donner les calculs permettant de déterminer celle-ci .

Données :
Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4180\, J.K^{-1}.kg^{-1}$
La capacité thermique des solutions aqueuses sera prise égale à celle de l'eau .
Masses molaires $N : 14\, g.mol^{-1}$ $H : 1\, g.mol^{-1}$ $Cl : 35{,}5\, g.mol^{-1}$

6- Détermination de la capacité thermique du calorimètre par méthode électrique(ne pas mettre en œuvre) :
Afin de déterminer la capacité d'un calorimètre, on peut utiliser une méthode électrique .
On plonge dans un calorimètre rempli d'une masse m_1 d'eau une résistance chauffante R connectée à un générateur de tension continue de fem E .
Dans un premier temps, le générateur n'étant pas allumé, on relève la température pendant une durée t_1, à l'instant t_1 , on met en marche le générateur et on continue à relever la température et enfin à t_2 on éteint le générateur tout en continuant à relever la température .
Comment pourra-t-on ainsi déterminer la capacité du calorimètre ?



Liste matériel par poste : 10 postes

→ un calorimètre avec accessoires et sonde de température branchée sur logger pro .
→ une balance pour peser le calorimètre et son contenu
→ coupelles pour pesée
→ deux éprouvettes graduées de 250 ml
→ trois béchers de 300 ml
→ deux chiffons

Solution et matériel :

→ bain marie à environ 60°C avec 10 éprouvettes contenant 250 ml d'eau avec thermomètre dans le bain pour mesure de température (ou petit bain thermostaté pour chaque poste avec un bécher contenant environ 250 ml d'eau) .
→ solution de soude à 1 $mol.L^{-1}$ (environ 4L) .
→ solution d'acide chlorhydrique à 1 $mol.L^{-1}$ (environ 4L) .
→ lunettes
→ gants