TP de chimie n° 1 — Détermination d'une enthalpie de réaction

L'objectif de ce TP est de déterminer l'enthalpie standard de deux réactions exothermiques.

1 — Mesure de la valeur en eau du calorimètre

Il s'agit d'estimer la capacité C du calorimètre et de ses accessoires. On définit la valeur en eau μ du calorimètre par $C = \mu c_{\text{eau}}$: c'est la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre.

➤ Mesurer 50 mL d'eau distillée à l'aide d'une **fiole jaugée**, et les verser dans le calorimètre. Introduire le barreau aimanté et le thermomètre avec le couvercle en plastique, en veillant à ce que le thermomètre ne gêne pas la rotation du barreau. **Agiter doucement** jusqu'à atteindre l'équilibre thermique entre l'eau et le calorimètre.

➤ Pendant ce temps, prélever 50 mL d'eau chaude dans le bain thermostaté avec une fiole jaugée. **Relever la température θ_1 de l'eau froide et la température θ_2 de l'eau chaude**.

➤ Ajouter l'eau chaude dans le calorimètre, et relever la température finale θ_f (atteinte assez rapidement).

1. En supposant le calorimètre isolé, que vaut la variation d'enthalpie ΔH de l'ensemble {calorimètre+eau} ?

2. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH_1 de l'ensemble {calorimètre + eau froide}, et la variation d'enthalpie ΔH_2 de l'ensemble l'eau chaude.

3. Pourquoi pouvons-nous écrire $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$?

4. Exprimer et calculer la valeur en eau μ du calorimètre.

2 — Détermination de l'enthalpie de réaction d'une réaction acido-basique

Nous allons déterminer l'enthalpie standard de réaction de la réaction en solution aqueuse

$$H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O\,.$$

On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_1 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'une solution de soude à la concentration $c_2 = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Il est nécessaire de porter des lunettes et des gants.

➤ Videz le calorimètre et rincez-le.

➤ Prélever 50 mL d'acide chlorhydrique à l'aide d'une fiole jaugée ; les verser dans le bécher calorifugé. Introduire le barreau aimanté et le thermomètre, en veillant à ce que le thermomètre ne gêne pas la rotation du barreau aimanté. Agiter doucement jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

➤ Pendant ce temps, mesurer 50 mL de soude avec une fiole jaugée.

➤ Relever les températures θ_1 de l'acide chlorhydrique et θ_2 de la soude.

➤ Ajouter délicatement la soude dans le calorimètre, et relever la température finale θ_f (atteinte assez rapidement).

5. L'acide chlorhydrique est un acide fort, la soude une base forte : qu'est-ce que cela signifie ? Quelle est la composition des deux solutions utilisées ?

6. La réaction $H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O$ a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{14}$ à 298 K. Pourquoi peut-on la considérer comme totale ?

7. Calculer l'avancement final ξ_f dans les conditions de l'expérience.

8. Calculer la variation d'enthalpie ΔH_1 du système {solution + calorimètre} en considérant que la réaction se produit à température constante θ_0 (on prendra comme température initiale θ_0 la moyenne arithmétique des températures θ_1 et θ_2). On exprimera le résultat en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et ξ_f.

9. Calculer la variation d'enthalpie ΔH_2 du système {solution + calorimètre} en prenant comme état initial les produits de la réaction à la température θ_0 et comme état final le même système à la température θ_f.

10. Quelle est la relation entre ΔH_1 et ΔH_2 ? Justifier soigneusement la réponse.

11. En déduire une estimation de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

12. On donne $\Delta_f H^\circ(HO^-(aq)) = -229{,}9\ kJ\cdot mol^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(H_2O(liq)) = -285{,}1\ kJ\cdot mol^{-1}$. En déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$ et comparer avec l'estimation expérimentale.

3 — Détermination de l'enthalpie de réaction d'une réaction d'oxydoréduction

Nous allons déterminer l'enthalpie standard de réaction de la réaction en solution aqueuse

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq).$$

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ à la concentration $c_0 = 0{,}2\ mol\cdot L^{-1}$ et de poudre de zinc.

➤ Videz le bécher et rincer-le ainsi que toute la verrerie utilisée.

➤ Prélever 50 mL de la solution de sulfate de cuivre à dans une fiole jaugée, et les verser dans le calorimètre. Introduire le barreau aimanté et le thermomètre, en veillant à ce que le thermomètre ne gêne pas la rotation du barreau aimanté. Agiter doucement jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

➤ Pendant ce temps, peser environ 2 g de poudre de zinc. **Noter la masse précise m_{Zn} prélevée.**

➤ Relever la température θ_0 de la solution de sulfate de cuivre. Ajouter la poudre de zinc et agiter énergiquement. Noter la température maximale θ_f atteinte (elle n'est pas atteinte rapidement, la réaction est lente).

13. La réaction $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ ayant une très grande constate d'équilibre, on peut la considérer comme totale. Calculer l'avancement ξ_f en fin de réaction.

14. En suivant le même raisonnement que pour la précédente expérience, déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de la réaction $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$.

15. On donne $\Delta_f H^\circ(Zn^{2+}(aq)) = -154\ kJ\cdot mol^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(Cu^{2+}(aq)) = 64{,}8\ kJ\cdot mol^{-1}$. En déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$ et comparer avec l'estimation expérimentale.

Données

Masse molaire du cuivre : $M_{Cu} = 63{,}5\ g\cdot mol^{-1}$.
Masse molaire du zinc : $M_{Zn} = 64{,}4\ g\cdot mol^{-1}$.
Capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4{,}18\times 10^3\ J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$.
Capacité thermique massique du cuivre : $c_{Cu} = 385\ J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$.
Capacité thermique massique du zinc : $c_{Zn} = 380\ J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$.