TP 4 : Mesure d'enthalpie de réaction par calorimétrie

Les solutions aqueuses de péroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont des solutions métastables : d'un point de vue thermodynamique, $H_2O_2(aq)$ doit se dismuter en $H_2O(l)$ et en $O_2(g)$ mais la cinétique de cette décomposition est très lente et confère au péroxyde d'hydrogène une certaine stabilité en solution aqueuse. L'ajout d'un catalyseur, tel que les ions Fe^{3+}, accélère la vitesse de décomposition et rend ses droits à la thermodynamique. Dans ce TP, on se propose de déterminer l'enthalpie de réaction de cette décomposition. L'équation de réaction correspondante supposée totale est la suivante :

$$H_2O_2(aq) = H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Sécurité : le péroxyde d'hydrogène, en solution concentrée, est un agent oxydant puissant créant de graves brûlures aux yeux et à la peau.

1 Test de la sonde thermométrique

Une sonde thermométrique reliée à l'ordinateur sera utilisée pour suivre l'évolution de la température.
• Démarrer l'ordinateur et lancer le logiciel Latis-Pro. La détection de la sonde doit se faire automatiquement. Les paramètres d'acquisition seront les suivants : prévoir 1000 mesures et 1 mesure toutes les secondes. La touche *échap* permet d'interrompre l'acquisition. Un clic droit puis *calibrage* permet de zoomer au plus prêt des points affichés.

• Préparer 30 mL d'eau du robinet mesurés à l'éprouvette graduée, les placer dans un bécher et mesurer leur température à l'aide de la sonde thermométrique. Quelle est la résolution du capteur ?

2 Détermination de la capacité thermique du calorimètre.

Pour toute mesure calorimétrique, il faut déterminer la capacité thermique C_{calo} du calorimètre souvent non négligeable.

• Placer dans le calorimètre 30 mL d'eau chaude mesurés à l'éprouvette graduée. Mettre en route l'agitation. Lancer l'acquisition du thermomètre numérique.

• Verser alors 30 mL d'eau froide préparés avec l'autre éprouvette graduée. Attendre la stabilisation de la température et noter la température finale T_{fin} atteinte par l'eau du calorimètre.

• On note C_{calo} la capacité thermique du calorimètre et $c_{\text{eau}} = 4{,}18\ \text{kJ.K}^{-1}.\ \text{kg}^{-1}$ la capacité thermique massique de l'eau liquide. A l'aide du 1er principe de la thermodynamique appliqué à un système à préciser, montrer que

$$C_{\text{calo}} = c_{\text{eau}} \frac{m_0(T_{\text{fin}} - T_0) + m_C(T_{\text{fin}} - T_C)}{T_C - T_{\text{fin}}}$$

avec m_0 la masse d'eau introduite à température ambiante T_0, m_C la masse d'eau chaude introduite à la température T_C.

• En déduire votre valeur mesurée de C_{calo} et la noter au tableau pour traitement d'incertitude statistique.

3 Mesure de l'enthalpie de réaction de la dismutation du péroxyde d'hydrogène

• Introduire dans le calorimètre un volume V_0 = 50,0 mL de la solution de péroxyde d'hydrogène fournie, dont la concentration est C_0 = 0,89 mol.L^{-1}. Y placer l'agitateur magnétique et le thermomètre numérique.

• Démarrer l'acquisition. A la deuxième minute, ajouter V_1 = 10,0 mL de la solution de cholrure de fer III à 0,1 mol.L^{-1}. Poursuivre l'acquisition jusqu'au bout des 1000 secondes en agitant de temps en temps.

• Imprimer la courbe. Ajouter à la main le titre, les grandeurs sur les axes et leur unité. Repérer la température initiale T_I et la température maximale T_{max}.

• Déterminer graphiquement l'augmentation de température $T_{\max} - T_I$ due à la réaction chimique. Estimer les pertes et corriger.

• A l'aide d'un bilan d'enthalpie, et en considérant que la capacité thermique massique des solutions est égale à celle de l'eau, montrer que :

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{\left(\rho_{\mathrm{H_2O}}(V_1 + V_0)c_{\mathrm{H_2O}} + C_{\mathrm{calo}}\right)(T_{max} - T_I)}{C_0 V_0}$$

• En déduire votre valeur expérimentale de $\Delta_r H^\circ$. Pour la capacité thermique du calorimètre, vous prendrez la valeur moyenne de la classe.

• Compléter votre tableur d'incertitudes et en déduire $u(\Delta_r H^\circ)$.

• La valeur tabulée, obtenue par la loi de Hess, est $\Delta_r H^\circ = -94{,}6$ kJ.mol^{-1}. Calculer l'écart normalisé z et conclure.