Travaux pratiques du chapitre : 4.1 Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique

. . . . . .

Objectif : Déterminer une enthalpie standard de réaction.

Partie : 4. Transformation chimique de la matière

à faire à la maison
contexte et intérêt
matériel à disposition
protocole expérimental à suivre
calculs, tracés et interprétations des mesures
calculs, traitements et tracés numériques
... à compléter par une expression littérale

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

1.1 . Objectif

L'objectif de cette manipulation est de déterminer la capacité thermique du calorimètre. En effet lors de toute manipulation avec un calorimètre il faudra prendre en compte la variation de température des parties internes du calorimètre.

1.2 . Dispositifs

1. Un calorimètre
2. Un thermomètre
3. Une balance
4. Une bouilloire

1.3 . Protocole

1. Peser le calorimètre et ses accessoires. Pour déterminer la masse m_{calo}. On notera m_{calo} ainsi que son incertitude $\sigma_{m_{calo}}$.
2. Ajouter de l'eau à température ambiante. Peser à nouveau tout le dispositif $m_{calo+froid}$. On notera $m_{calo+froid}$ ainsi que son incertitude $\sigma_{m_{calo+froid}}$.

3. . Déterminer par le calcul la masse d'eau introduite $m_{froid} = m_{calo+froid} - m_{calo}$. Ainsi que l'incertitude associée $\sigma_{m_{froid}} = \sqrt{\sigma^2_{m_{calo+froid}} + \sigma^2_{m_{calo}}}$
4. Mesurer la température T_{froid} de l'eau à l'équilibre thermique. On notera T_{froid} ainsi que son incertitude $\sigma_{T_{froid}}$.
5. Chauffer de l'eau à environ 50 °C. Mesurer la température T_{chaud} de l'eau chaude juste avant de la verser, puis introduire ce volume d'eau chaude dans le calorimètre. On notera T_{chaud} ainsi que son incertitude $\sigma_{T_{chaud}}$.
6. Fermer le calorimètre et agiter. Mesurer la température $T_{melange}$ à l'équilibre. On notera $T_{melange}$ ainsi que son incertitude $\sigma_{T_{melange}}$.
7. Peser à nouveau tout le dispositif m_{tout}. On notera m_{tout} ainsi que son incertitude $\sigma_{m_{tout}}$.
8. . Déterminer par le calcul la masse d'eau chaude introduite $m_{chaud} = m_{tout} - m_{calo+froid}$. Ainsi que l'incertitude associée $\sigma_{m_{chaud}} = \sqrt{\sigma^2_{m_{tout}} + \sigma^2_{m_{calo+froid}}}$

1.4 . Analyse

Dans l'hypothèse d'un calorimètre parfaitement calorifugé à pression ambiante constante :

. *Que pouvez-vous dire de la variation d'enthalpie ?*

On peut la décomposer en trois parties :

. *Exprimez les variations d'enthalpie de l'eau chaude, de l'eau froide, et du calorimètre*

On peut alors isoler la capacité calorifique du calorimètre C_{calo} :

. *Déduire des équations précédentes la capacité calorifique du calorimètre*

On donne $c_{p,eau} = 4,18$ J.g^{-1}.K^{-1}.
On définit la "masse en eau" d'un calorimètre comme la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre.

. *Montrer que la masse en eau $m_{\text{calo en eau}}$ du calorimètre s'exprime comme :*

$$m_{\text{calo en eau}} = m_{froid}\left(\frac{m_{chaud}}{m_{froid}} \times \frac{T_{chaud} - T_{melange}}{T_{melange} - T_{froid}} - 1\right)$$

L'expression de $m_{\text{calo en eau}}$ en fonction des autres données expérimentales étant complexe, nous n'allons pas appliquer de formule de propagation d'erreur.

. *Déterminer alors $m_{\text{calo en eau}}$ et l'incertitude associée $\sigma_{m_{\text{calo en eau}}}$ par méthode de Monte-Carlo*

2 Titrage calorimétrique

2.1 . Objectif

L'objectif est de déterminer par ajout successif d'un réactif l'enthalpie standard de la réaction :

$$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2\ H_2O(l)$$

2.2 . Dispositifs

1. un calorimètre
2. un thermomètre
3. une burette graduée
4. deux béchers (un grand et un petit)
5. une verrerie pour prélever 200 mL de solution
6. 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L
7. 25 mL d'une solution de soude à 4 mol/L
8. un agitateur

2.3 . Protocole

1. Introduire dans le calorimètre un volume $V_0 = 200$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 1,00.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Mesurer la température T_i à l'équilibre. On notera T_i ainsi que son incertitude σ_{T_i}.
2. Remplir la burette graduée d'une solution de soude de concentration $c_{titrant} = 4,00$ mol.L^{-1}. On supposera qu'elle se trouve à la même température T_i.
3. A l'aide de la burette graduée, ajouter par pas de 1 mL un total de 10 mL de soude dans le calorimètre, agiter et mesurer la température T dans le calorimètre à chaque ajout. On notera dans un tableau les valeurs de volume versé, température ainsi que son incertitude : $(V_{verse}, \sigma_{V_{verse}}, T, \sigma_T)$.

2.4 . Analyse

2.4.1 Allure de $T = f(V_{Verse})$ avant l'équivalence

. *Quel est la constante d'équilibre de la réaction étudiée ? Quelle hypothèse pouvons-nous faire ? Pourquoi peut-on appeler cette manipulation un dosage ?*

On se place avant l'équivalence

. *Dressez alors un tableau d'avancement de la réaction*

Le calorimètre est supposé parfaitement calorifugé :

. *Que pouvez-vous alors dire de la variation d'enthalpie du système ?*

On peut décomposer la variation d'enthalpie en une partie due à la réaction chimique et une autre due à l'élévation de température :

. *Exprimez la variation d'enthalpie "chimique" en fonction de l'avancement et de l'enthalpie standard de réaction, puis la variation d'enthalpie "physique" en fonction de la variation de température*

On peut isoler dans l'expression précédente la température mesurée en fonction du volume versé comme $T = f(V_{Verse})$.

. *Montrer que l'équation $T = f(V_{Verse})$ se met sous la forme suivante :*

$$T = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ c_{titrant} V_{Verse}}{C_{calo} + \rho_{H_2O(l)} c_{p,eau}(V_0 + V_{Verse})}$$

Dans l'hypothèse $V_{Verse} \ll V_0$, on peut approximer $T = f(V_{Verse})$ par la fonction affine :

$$T \approx T_i - \frac{\Delta_r H^\circ c_{titrant}}{C_{calo} + \rho_{H_2O(l)} c_{p,eau} V_0} V_{Verse}$$

2.4.2 Allure de $T = f(V_{Verse})$ après l'équivalence

Après l'équivalence, il n'y a plus de réaction chimique car l'acide chlorhydrique est complètement consommé. Ainsi la variation de température est due au mélange de la solution présente dans le calorimètre à T_{eq} et de la soude ajouté à T_i.

. *En reprenant la démarche adoptée pour la méthode des mélanges exprimer la variation d'enthalpie en fonction des variations de température du calorimètre, de la solution présente à l'équivalence et de la solution versée après l'équivalence.*

On peut alors à nouveau isoler $T = f(V_{Verse})$.

. *En supposant que V_0' prend en compte V_0 et la masse en eau du calorimètre, montrer que :*

$$T = \frac{(V_0' + V_{eq})T_{eq} + (V_{Verse} - V_{eq})T_i}{V_0' + V_{Verse}}$$

Dans l'hypothèse $(V_{Verse} - V_{eq})$ & $V_{eq} \ll V_0'$, on peut approximer $T = f(V_{Verse})$ par :

$$T \approx T_{eq} - \frac{T_{eq} - T_i}{V_0'}(V_{Verse} - V_{eq})$$

2.4.3 Détermination de $\Delta_r H^\circ$ avant l'équivalence

Enfin pour les valeurs de V_{Verse} avant l'équivalence, on peut isoler la grandeur recherchée $\Delta_r H^\circ$ à partir de l'expression exacte établie précédemment avant l'équivalence.

$$\Delta_r H^\circ = \frac{(T_i - T)\left[C_{calo} + \rho_{H_2O(l)} c_{p,eau}\,(V_0 + V_{Verse})\right]}{c_{titrant} V_{Verse}}$$

1. . Tracer sur un graphique $T = f(V_{Verse})$ les points expérimentaux en faisant apparaître les barres d'erreur.
2. . L'analyse précédente indique que les points avant et après l'équivalence se répartissent chacun sur une droite affine. Identifier et noter le volume équivalent V_{eq} ainsi que l'incertitude associée à l'identification $\sigma_{V_{eq}}$.
3. . Effectuer deux ajustements séparés des points avant et après l'équivalence par une droite affine et superposer ces droites sur le graphique $T = f(V_{Verse})$.
4. . Pour chaque couple de valeurs (V_{Verse}, T) mesurées avant l'équivalence, calculer une valeur de $\Delta_r H_i^\circ$ correspondante par l'équation donnée au début de cette sous-section. On stockera dans une liste les $\Delta_r H_i^\circ$. En déduire une valeur expérimentale $\Delta_r H_m^\circ$ son incertitude $\sigma_{\Delta_r H_m^\circ}$ par une méthode statistique :

$$\Delta_r H_m^\circ = \langle \Delta_r H_i^\circ \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \Delta_r H_i^\circ$$

$$\sigma_{\Delta_r H_m^\circ} = \sqrt{\frac{\left\langle \left(\Delta_r H_i^\circ - \Delta_r H_m^\circ\right)^2 \right\rangle}{N-1}} = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \left(\Delta_r H_i^\circ - \Delta_r H_m^\circ\right)^2}$$

5. . On donne une valeur tabulée de $\Delta_r H^\circ = -55,8$ kJ.mol^{-1}. Comparer votre mesure expérimentale à la valeur tabulée à l'aide d'un calcul d'écart normalisé :

$$z = \frac{|\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r H_{tab}^\circ|}{\sigma_{\Delta_r H_m^\circ}}$$