TP C1 : Estimation d'enthalpies de réaction par calorimétrie

On souhaite évaluer des enthalpies de réactions (exothermiques en l'occurence) par des élévations de température au sein d'une enceinte calorifugée. Après détermination de la « valeur en eau » et de la résistance thermique du calorimètre, on décrira les hypothèses du modèle et un mode opératoire permettant une estimation satisfaisante des enthalpies de réaction. (Les hypothèses quantitatives devront être validées)

On suppose connue la capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4{,}18 J.K^{-1}.g^{-1}$

I. L'enceinte calorimétrique et ses accessoires

Vous avez appliqué l'an dernier la « méthode des mélanges » pour déterminer la « valeur en eau » μ du calorimètre et de ses accessoires (bécher, agitateur, sonde de température). Rappeler le principe de cette méthode et montrer l'expression suivante :

$$\boxed{\mu = \frac{K}{c_{eau}} = \frac{m_2\left(\theta_2 - \theta_{eq}\right)}{\left(\theta_{eq} - \theta_1\right)} - m_1}$$

(K capacité de l'ensemble calorimètre + accessoires et μ sa valeur en eau)

Les mesures de masses se feront sur une balance de précision. (Estimer l'erreur occasionnée par des mesures de volume et l'utilisation de la masse volumique)
Quelle est l'incertitude de mesure sur les températures et l'incertitude relative sur les écarts de température ?
Comment choisir les masses pour minimiser l'erreur sur la valeur en eau ?

Les calorimètres de type Berthelot utilisés ne sont pas rigoureusement calorifugés. On pourra donc estimer les fuites thermiques grâce à la mesure de la résistance thermique séparant l'intérieur du calorimètre de l'air ambiant. Proposer un ordre de grandeur en considérant que l'air intérieur est l'isolant thermique essentiellement responsable de cette résistance.

Une courbe donnant l'évolution sur 3 heures de la température du calorimètre contenant 200 ml d'eau chaude à 53°C est jointe en annexe au verso de cette feuille d'énoncé (+fichier dans le dossier répertoire « Travail »).
En déduire une meilleure estimation de cette résistance thermique du calorimètre.
Conclusion concernant nos expériences ?

Si ces échanges thermiques n'étaient pas du tout négligeables, comment pourriez-vous modifier votre mode opératoire (connaissant la température du thermostat d'air ambiant) pour atténuer considérablement leurs effets ? (malgré une durée de modification de température d'expérience non négligeable devant le temps caractéristique des échanges avec l'extérieur) (méthode de Regnault)

II. L'enthalpie d'une réaction d'oxydo-réduction exothermique

On cherche à estimer l'enthalpie de la réaction suivante :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

Les tables thermodynamiques fournissent les données suivantes à 298K :

$$c_p(Zn) = 0{,}38 J.K^{-1}.g^{-1}; c_p(Cu) = 0{,}40 J.K^{-1}.g^{-1}; \Delta_{f_{ion}} H°(Zn^{2+}_{(aq)}) = -153 kJ.mol^{-1}; \Delta_{f_{ion}} H°(Cu^{2+}_{(aq)}) = +65 kJ.mol^{-1}$$

Nous allons travailler avec les quantités suivantes :

- On prélève un volume de sulfate de cuivre de V=100 ml de concentration C=0,2 mol/l. Quel outils de prélèvement envisagez-vous ?
- On versera une masse de1,5 g de zinc en poudre.

Décrivez et justifiez le protocole ainsi que les quantités choisies. La masse de zinc doit-elle être pesée très précisément ? Développez l'argumentation.
Un étudiant propose de travailler avec deux fois plus de matière pour améliorer la précision relative des mesures d'écarts de température en les multipliant par deux. Qu'en pensez-vous ?
Au regard des capacités thermiques des différentes entités présentes dans le bécher, que proposez-vous pour augmenter l'écart de température ?
On observera le contenu final du bécher après avoir attendu sa décantation à l'extérieur du calorimètre.
On propose l'expression suivante pour l'estimation de l'enthalpie de réaction :

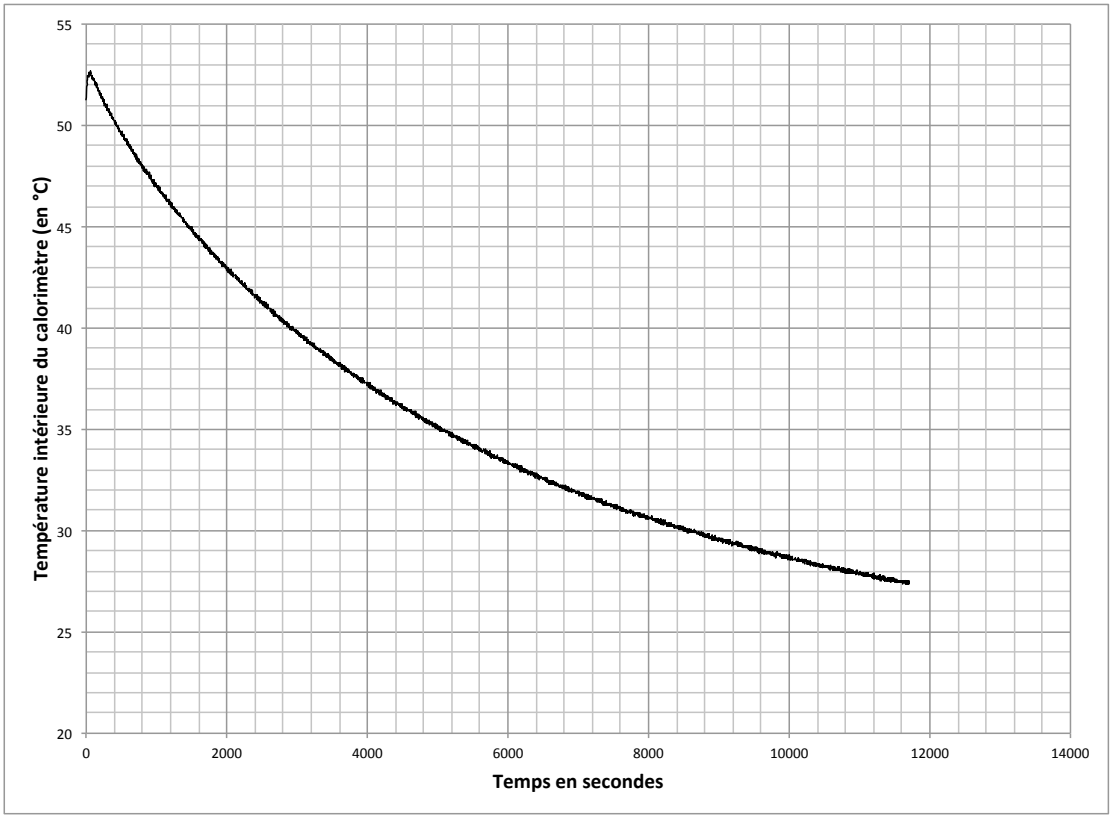
$$\Delta_r H°(\theta_1) = \frac{(Cs + K)\left(\theta_1 - \theta_{eq}\right)}{\xi_{eq}}$$

Précisez et détaillez la signification de chaque variable
On imprimera la courbe de température et on la joindra (annotée) au cahier de compte-rendus.
Donner un intervalle pour l'enthalpie de réaction mesurée.

III. L'enthalpie d'une réaction acide-base exothermique

On cherche à estimer l'enthalpie de la réaction mais aussi de tenter un repérage thermique d'équivalence pour un titrage de base forte (soude) : Vb=50ml à température T0 dans un bécher (dans le calorimètre)
Rappeler l'équation bilan d'un dosage acide fort base forte.
Exprimer T(Va) avant et après l'équivalence si l'équilibre thermique était immédiatement atteint après chaque ajout. Lors de la manipulation, vous ajouterez l'acide chlorhydrique (Ca=1mol/l) par portions de 10 ml (jusqu'à 100 ml) et vous attendrez suffisamment entre chaque ajout.
Déterminez la concentration Cb. Déterminez l'enthalpie de cette réaction de dosage.
Critiquez l'utilisation de la méthode pour envisager un **dosage thermique** (compromis, précision)

Les tables thermodynamiques fournissent à 298K *(commentaire sur l'ion H^+ ? Potentiel standard du couple H^+/H_2 ?) :*

$$\Delta_f H°(H_2O)_{(l)} = -286 kJ.mol^{-1}; \Delta_{f_{ion}} H°(OH^-)_{(aq)} = -230 kJ.mol^{-1}$$

Courbe annexe permettant l'estimation de la résistance thermique et donc des fuites thermiques lors des expériences :