

TP T2 : CALORIMETRIE : MESURES D'ENTHALPIE MASSIQUE DE FUSION ET D'ENTHALPIE STANDARD DE REACTION

Capacités exigibles :

- Effectuer des bilans d'énergie : mettre en œuvre une technique de calorimétrie.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion...).
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.

Ce T.P. comporte deux parties distinctes :

- la première partie propose de déterminer par une méthode calorimétrique l'enthalpie massique de fusion de la glace Δh_{fusion} .
- la seconde partie a pour but la mesure d'une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

I) Mesure de l'enthalpie massique de fusion de la glace :

1) Rappels sur la calorimétrie :

La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur. Celles-ci sont mesurées à pression constante ou à volume constant. Dans ces conditions, on montre en thermodynamique que les quantités de chaleur ne dépendent que des états extrêmes du système qui reçoit ou fournit l'énergie thermique à mesurer : $\Delta U = Q_v$ à volume constant et $\Delta H = Q_p$ à pression constante.

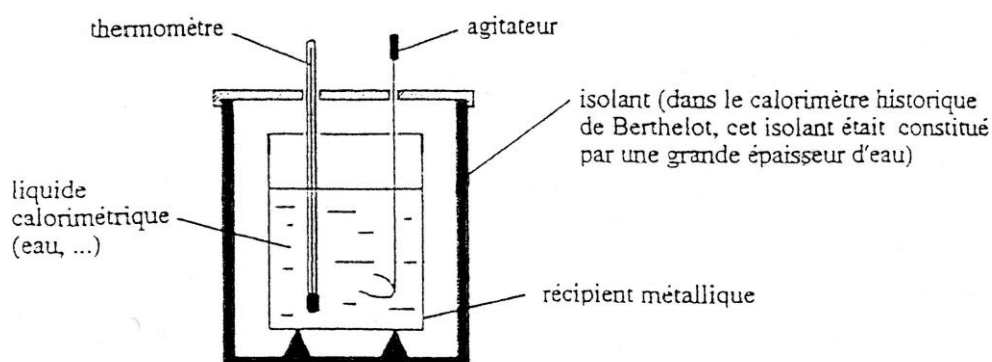
La quantité de chaleur à déterminer est en général échangée avec un corps dont les propriétés calorifiques sont connues, ce qui permet alors le calcul de cette quantité de chaleur.

Les principales méthodes sont les suivantes :

- la calorimétrie par la *méthode des mélanges* : on mesure la variation de température d'un corps qui reçoit ou cède la chaleur que l'on cherche à mesurer ;
- la calorimétrie par *changement d'état* : la chaleur à déterminer sert à produire un changement d'état et l'on mesure la quantité du corps qui a changé d'état ;
- la calorimétrie *électrique par effet Joule* : la chaleur est fournie par le passage d'un courant dans une résistance électrique, on mesure alors la tension, l'intensité et le temps de passage du courant, mais cette méthode n'est applicable que pour la détermination de chaleur reçue par le système à étudier.

Les calorimètres sont des appareils où s'effectuent les échanges de chaleur à mesurer. Ils contiennent en général un vase où apparaît la chaleur à mesurer (vase calorimétrique) et une enveloppe protectrice en contact avec l'extérieur. Il est essentiel dans un tel dispositif de réduire au minimum les échanges thermiques vers le milieu extérieur (on parle de « fuites thermiques »).

Le calorimètre utilisé dans ce T.P. est appelé *calorimètre de Berthelot*. Historiquement, celui-ci était constitué d'une grande quantité d'eau qui jouait le rôle d'isolant. De nos jours, c'est souvent un vase Dewar (vase argenté) qui sert à diminuer les pertes thermiques.



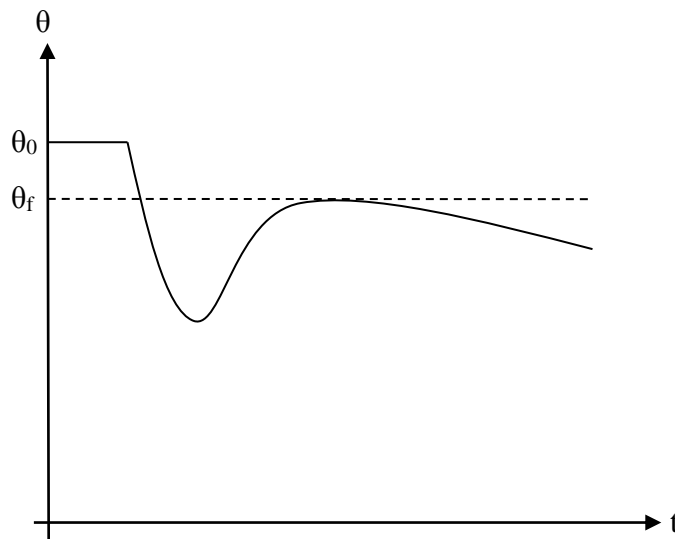
2) Détermination expérimentale de la capacité calorifique du calorimètre :

Cette mesure ne présente un intérêt que dans la mesure où cette valeur sera nécessaire dans la suite du TP. Le but de cette manipulation est de mesurer la capacité calorifique C du calorimètre et de ses accessoires (thermomètre et mélangeur), ou plutôt de déterminer sa valeur en eau notée μ et définie par $C = \mu c_{\text{eau}}$, avec $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la capacité calorifique massique de l'eau.

Les mesures de température se feront à l'aide d'une sonde thermométrique branchée à la carte d'acquisition de l'ordinateur. On utilisera le logiciel Latispro.

2-1) Mode opératoire :

- Sur la balance électronique, faire la tare avec le vase calorimétrique vide.
- Verser environ 200 mL d'eau à la température ambiante dans le vase calorimétrique. Grâce à la balance, en déduire la masse m d'eau versée.
- Attendre l'équilibre thermique de l'eau dans le calorimètre avec ses accessoires. Grâce à une rapide acquisition sur Latispro, relever la température d'équilibre θ_i entre l'eau et le calorimètre.
- Verser ensuite l'eau du calorimètre dans un bécher, puis chauffer cette eau à une température voisine de 35°C (contrôle rapide avec un thermomètre à alcool). Introduire la sonde de température dans l'eau du bécher. Attendre environ 30 secondes que la sonde se mette à la température de l'eau. On notera θ_0 la température de l'eau chaude dans le bécher. Lancer une acquisition d'environ 3 minutes sur Latispro.
- Une fois que l'on constate à l'écran que l'on pourra mesurer θ_0 , enlever la sonde de température de l'eau, verser l'eau à la température θ_0 dans le calorimètre à la température θ_i , et réintroduire la sonde de température dans l'eau. L'enregistrement se poursuit et trace la courbe $\theta = f(t)$.



2-2) Exploitation :

- Interpréter l'allure de la courbe $\theta = f(t)$. Vous expliquerez l'allure des différentes parties de votre graphe sur le graphe lui-même.
- En déduire θ_0 , ainsi que la température d'équilibre finale θ_f entre l'eau et le calorimètre.
- La quantité de chaleur cédée par la masse m d'eau chaude (dont la température diminue de θ_0 à θ_f) est reçue par le calorimètre (dont la température augmente de θ_i à θ_f) : $Q_{\text{eau}} = Q_{\text{cal}}$

$$\Rightarrow m c_{\text{eau}} (\theta_0 - \theta_f) = \mu c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_i)$$

Ce qui donne la valeur μ en eau de la capacité calorifique :

$$\mu = m \frac{\theta_0 - \theta_f}{\theta_f - \theta_i} \text{ en g d'eau}$$

En déduire par vos mesures la valeur de μ .

3) Enthalpie massique de fusion de la glace :

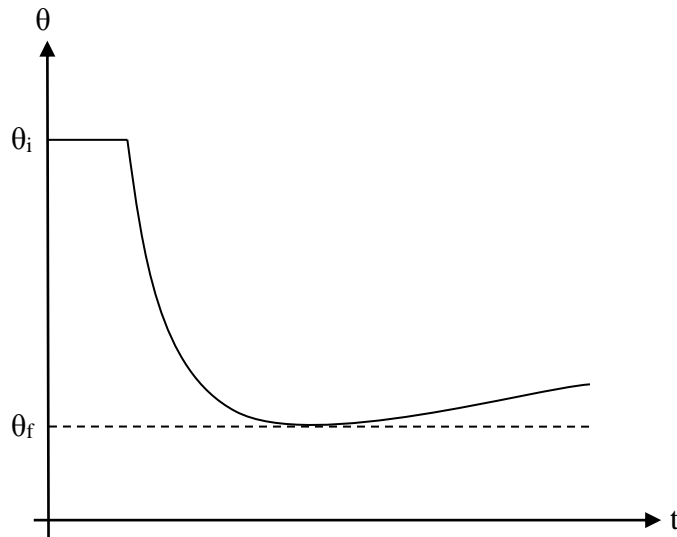
On se propose de mesurer l'enthalpie massique de fusion de la glace (encore appelée chaleur latente massique de fusion) par *la méthode des mélanges*. Le principe est de mélanger dans un calorimètre à la température θ_i un corps à la température θ_0 , et de noter l'évolution de la température de l'ensemble dont la température finale est θ_f . Les échanges thermiques permettent alors de trouver la quantité de chaleur cherchée.

3-1) Mode opératoire :

- Sur la balance électronique, faire la tare avec le vase calorimétrique vide.
- Verser environ 400 mL d'eau à la température ambiante dans le vase calorimétrique. Grâce à la balance, en déduire la masse M d'eau versée.
- Attendre l'équilibre thermique de l'eau dans le calorimètre avec ses accessoires. On notera θ_i la température d'équilibre initiale entre l'eau et le calorimètre. Introduire la sonde de température dans le calorimètre, et lancer une acquisition de 15 minutes sur Latispro
- Peser avec précision quelques glaçons (environ 50 g) à $0\text{ }^\circ\text{C}$, préalablement essuyés. On notera m la masse des glaçons.

Comment peut-on être sûr que la température des glaçons est bien de $0\text{ }^\circ\text{C}$?

- Introduire ces glaçons dans le calorimètre, pendant que l'acquisition continue et permet de relever la température en fonction du temps.

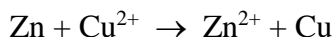


3-2) Exploitation :

- Interpréter l'allure de la courbe $\theta = f(t)$. Vous expliquerez l'allure des différentes parties de votre graphe sur le graphe lui-même.
- En déduire θ_i , ainsi que la température d'équilibre finale θ_f entre l'eau et le calorimètre.
- Quelle est la quantité de chaleur $Q_{\text{eau+cal}}$ cédée par le calorimètre et les M grammes d'eau liquide ? On exprimera le résultat en fonction de M , μ , c_{eau} , θ_i et θ_f .
- Quelle est la quantité de chaleur Q_{glace} nécessaire pour faire fondre la masse m de glace et élever sa température de $\theta_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ à θ_f (en degrés Celsius) ? On exprimera le résultat à l'aide de l'enthalpie massique de fusion de la glace Δh_{fusion} .
- En déduire l'expression et la valeur expérimentale de Δh_{fusion} pour la glace. Comparer ce résultat à la valeur tabulée : $\Delta h_{\text{fusion}} = 335\text{ kJ.kg}^{-1}$. Conclure. Votre valeur expérimentale de Δh_{fusion} est-elle inférieure ou supérieure à la valeur tabulée ? Comment l'expliquer ?

II) Mesure d'une enthalpie standard de réaction :

Dans cette partie, on décrit un protocole ayant pour but de mesurer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de la réaction suivante :



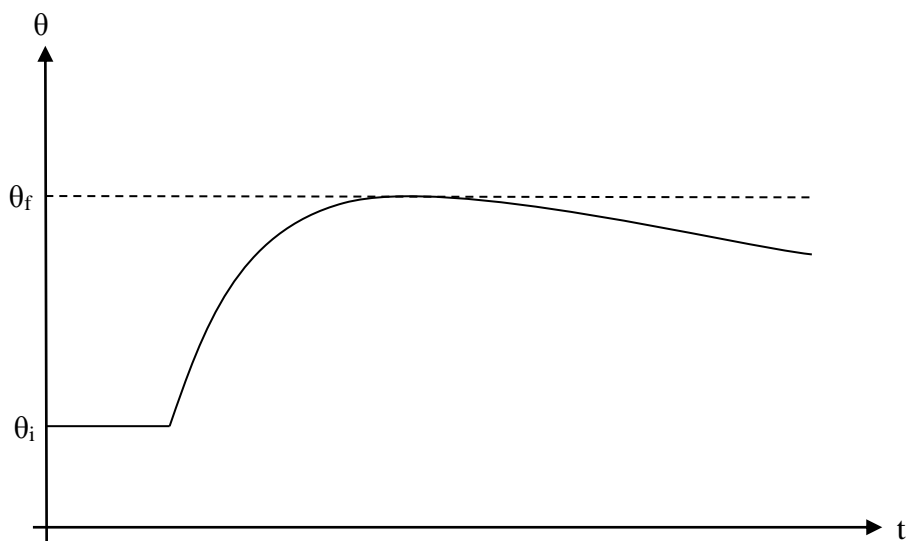
On ne réalisera pas cette manipulation dans un calorimètre, on préférera la réaliser dans un bécher, sous une forte agitation magnétique (pour que les réactifs puissent se rencontrer !).

1) Mode opératoire :

a) Dans un bécher de 250 mL, placer 100 mL (mesure à la fiole jaugée) d'une solution de sulfate de cuivre à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Agiter la solution avec un agitateur magnétique.

b) Introduire la sonde de température dans le bécher, et lancer une acquisition de 10 minutes sur Latispro. On appellera θ_i la température de la solution.

c) Ajouter du zinc en poudre (une spatule d'environ 4 g), pendant que l'acquisition continue et permet de relever la température en fonction du temps.



2) Exploitation :

a) Vérifier que dans cette configuration, le zinc est en excès par rapport à Cu^{2+} (on rappelle la masse molaire du zinc : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$).

b) Interpréter l'allure de la courbe $\theta = f(t)$. Vous expliquerez l'allure des différentes parties de votre graphe sur le graphe lui-même.

c) En déduire les températures initiales θ_i et finale θ_f .

d) On néglige la capacité calorifique du bécher et les fuites thermiques. Dans ce cas, la chaleur libérée par la réaction sert entièrement à élever la température de la solution. Expliquer l'équation :

$$-0,020 \times \Delta_r H^\circ = 0,10 \times 4,18 (\theta_f - \theta_i) \quad \text{avec } \Delta_r H^\circ \text{ en } \text{kJ.mol}^{-1}$$

e) En déduire la valeur expérimentale de $\Delta_r H^\circ$.

Comparer ce résultat à la valeur tabulée est : $\Delta_r H^\circ = -219 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Conclure. Votre valeur expérimentale de $\Delta_r H^\circ$ est-elle (en valeur absolue) inférieure ou supérieure à la valeur tabulée ? Comment l'expliquer ?