

THERMODYNAMIQUE – TRAVAUX PRATIQUES n°1 :**Calorimétrie**

Quand on utilise un calorimètre pour étudier une chaleur de réaction il faut considérer que la chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer (ou refroidir) réactifs, solvant et calorimètre (vase et accessoires : agitateur, thermomètre). Un calcul précis doit en tenir compte. Le calorimètre se comporte comme 1 masse d'eau participant aux échanges thermiques : soit μ cette masse équivalente d'eau. L'équivalent en eau (ou valeur en eau) d'un système est la masse d'eau μ échangeant la même quantité d'énergie par chaleur avec l'extérieur quand il subit la même variation de température. μ s'exprime en grammes d'eau. Typiquement, pour 1 vase Dewar de 200 mL, elle est de l'ordre de 10 g d'eau.

Toute expérience de calorimétrie devra commencer par la détermination expérimentale de cette valeur en eau du calorimètre.

1) Détermination de la valeur en eau du calorimètre :Mode opératoire :

- Poser le calorimètre vide sur la balance. Tarer.
- Ajouter dans le calorimètre 1 quantité d'eau froide (250 mL environ) à l'éprouvette graduée. Noter la masse d'eau froide ajoutée m_f .
- Couvrir et noter la température T_f lorsque l'équilibre thermique est atteint.
- Poser à nouveau le calorimètre vide. Tarer.
- Chauffer environ 250 mL d'eau. Noter la température T_c .
- Verser cette eau dans le calorimètre. Noter la masse m_c d'eau chaude ajoutée.
- Couvrir.
- Attendre l'équilibre thermique et noter la température finale de l'eau T .

Exploitation des résultats : Calculer la masse en eau du calorimètre.

2) Détermination de l'enthalpie standard d'1 réaction :

On étudie la réaction d'oxydoréduction entre le métal zinc et les ions cuivriques :
 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Mode opératoire :

- Mettre 50 mL mesurés à la pipette jaugée d'1 solution de sulfate de cuivre à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le vase du calorimètre.
- Couvrir et noter la température T_i .
- Ajouter 1 masse $m = 8 \text{ g}$ environ de zinc en poudre fine (noter précisément la masse pesée). Couvrir.
- Agiter manuellement jusqu'à ce que la température cesse d'augmenter. Noter la température finale T_f .

Exploitation des résultats :

- Quel est le réactif limitant ? En déduire le bilan de matière si on considère la réaction totale.
- L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est la quantité d'énergie échangée par chaleur sous la pression standard (1 bar) et à température constante divisée par l'avancement. Pour la calculer, on décompose la réaction en 2 étapes. On assimilera les solutions ioniques à de l'eau.

Système initial à la température T_i :

eau, Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Zn, calorimètre + accessoires.

Système intermédiaire à la température T_i :

Cu, eau, Zn^{2+} , SO_4^{2-} , calorimètre + accessoires, réactif en excès

Système final à la température T_f :

Cu, eau, Zn^{2+} , SO_4^{2-} , calorimètre + accessoires, réactif en excès

En déduire l'enthalpie de réaction sachant que les capacités calorifiques massiques du cuivre, du zinc et de l'eau sont respectivement : $0,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, $0,38 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ et $4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.