

Objectifs : apprendre à utiliser un calorimètre et mesurer une enthalpie de réaction (cas d'une réaction d'oxydoréduction).

1. CARACTÉRISTIQUES DU CALORIMÈTRE

1.1. Principe

Un calorimètre est une enceinte athermane (en théorie). Dans la pratique, les échanges thermiques avec l'extérieur sont très lents, et peuvent être négligés dans toutes les manipulations qui suivent. Vous serez cependant invités à les mettre en évidence.

Les calorimètres les plus courants sont constitués d'une double paroi en verre (*attention : fragile !*) nommée vase Dewar, au milieu de laquelle on a fait le vide pour éviter les transferts thermiques par conduction et convection. La paroi extérieure du vase est métallique et réfléchissante pour éviter les pertes par rayonnement. L'ensemble est enveloppé d'une paroi en plastique. Le calorimètre est fermé par un couvercle permettant d'introduire un agitateur et un thermomètre.



- À votre avis, où se situe la faiblesse du calorimètre, c'est à dire la raison pour laquelle il n'est pas parfait ?

Même supposé parfait, le calorimètre possède une capacité thermique C_{cal} non négligeable par rapport aux capacités thermiques des autres corps utilisés. Comme elle est inconnue, il convient de commencer par la mesurer. Pour que cette mesure ait un sens, elle doit être effectuée exactement dans les conditions où ce même calorimètre sera ensuite utilisé pour des mesures de quantités de chaleur : mêmes accessoires, sonde thermométrique et agitateur ; rempli d'eau jusqu'au même niveau, de façon à mettre en jeu la même surface de paroi. Pensez à **noter son numéro**, pour vérifications.

1.2. Mode opératoire

- Introduire dans le calorimètre un volume d'eau froide V_1 voisin de 100 mL, mesuré précisément à l'aide d'une éprouvette graduée, ainsi que le capteur de température relié à l'ordinateur (sonde USB *Go!Temp*). Attendre la fin des transferts thermiques entre le calorimètre et l'eau, c'est-à-dire quand la température se stabilise, et relever sa valeur T_1 (logiciel *Logger*).
- Paramétrage de l'acquisition : dans *Logger*, *Menu : Expérience ► Paramètres des mesures...* Régler la durée à 4 minutes, avec 120 échantillons par minutes.
- Lancer l'acquisition : bouton \triangleright ou *Expérience ► Commencer la mesure* ou encore [espace].
- Au bout d'environ 30 secondes à 1 minute, mesurer à l'aide d'un thermomètre la température T_2 d'un volume d'eau chaude (entre 50°C et 70°C) V_2 voisine de 100 mL, mesuré précisément. L'introduire immédiatement dans le calorimètre. Agiter pour mélanger.
- Attendre la fin de l'acquisition. *Expérience ► Arrêter la mesure* ou [espace] pour annuler, en cas de besoin. Par précaution, enregistrer vos mesures : *Fichier ► Enregistrer*.
- Exportation de la courbe : les options de *Logger* étant un peu limitées, on exportera les données dans *Latis Pro*. Dans *Logger* : *Fichier ► Exporter comme... ► CSV...* Dans *Latis Pro* : *Fichier ► Importation*. Il faut ensuite indiquer, par glissé-déposé à la souris, quelles données vont en abscisse (le temps) et quelles données vont en ordonnées (les températures). Par précaution, enregistrer votre travail dans *Latis Pro* : *Fichier ► Enregistrer*.

1.3. Exploitation des résultats / rédaction du compte-rendu

- Faire un schéma du matériel utilisé.
- Repérer par extrapolation la température d'équilibre T_f . Mesurer sur le graphe l'écart $T_f - T_1$. Porter cette indication sur le schéma. Justifier la présence ou non de pertes.
- Imprimer la courbe, après y avoir porté les mentions utiles.
- À partir des températures T_1 , T_2 et T_f ainsi que des masses m_1 et m_2 , déduites des volumes V_1 et V_2 , déterminer la capacité thermique C_{cal} du calorimètre. Montrer que
$$C_{cal} = \frac{m_2(T_2 - T_f) - m_1(T_f - T_1)}{T_f - T_1} c_{eau}$$

- Indiquer les sources d'erreurs envisageables.

Menus contextuels de LatisPro ? Quelques indications sommaires :

- Clic droit > Calibrage : pour ajuster l'échelle automatiquement.
- Clic droit > Créer droite. Clic droit sur extrémité pour régler la pente. Clic droit > Terminer.
- Clic droit > Créer flèche. Clic gauche pour fixer, étirer, déplacer. Clic droit > 2 pointes. Clic droit > Terminer.
- Clic droit > Réticule. Positionner, double-clic pour fixer l'origine. Glisser pour mesurer $T_f - T_i$. Clic droit > Terminer.
- Clic droit > Créer commentaire. Clic droit > Terminer.

2. ENTHALPIE DE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION.

2.1. Principe

On souhaite mesurer l'enthalpie standard de la réaction : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

On fait réagir 0,04 mol d'ion cuivre II (Cu^{2+}) provenant d'une solution aqueuse, avec du zinc (Zn) en poudre. Le pot à votre disposition contient précisément 6 g de zinc. On mesure l'élévation de température du milieu réactionnel pour en déduire $\Delta_r H^\circ$.

2.2. Mode opératoire

- Introduire un volume $V_1 = 200$ mL de solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) de concentration $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que le capteur de température. Attendre la fin des transferts thermiques entre le calorimètre et la solution, et relever la température T_1 .
- Dans *Logger*, régler l'acquisition sur **6 min**.
- Lancer l'acquisition : ▷
- Au bout d'environ 1 à 2 minutes, verser progressivement $m_2 = 6$ g de poudre de zinc dans le calorimètre. On admettra que la température du zinc $T_2 = T_1$. Agiter pour mélanger.
- Attendre la fin de l'acquisition. Exporter la courbe dans *Latis Pro*.

2.3. Exploitation des résultats / rédaction du compte-rendu

- À l'aide de la courbe, justifier la présence ou non de pertes.
- Repérer par extrapolation la température d'équilibre T_f . Mesurer sur le graphe l'écart $T_f - T_1$. Porter cette indication sur le schéma.
- Imprimer la courbe, après y avoir porté les mentions utiles.
- À partir des températures T_i et T_f ainsi que des masses m_1 et m_2 , déterminer l'enthalpie standard de la réaction. On admettra que les ions en solution n'ont pas de capacités thermiques propres.
- Écrire le résultat, comparer à la valeur théorique, justifier les écarts éventuels.

3. DONNÉES

Capacités thermiques massiques : $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $c_{\text{Zn}} = 380 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

Masses molaires : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpies de réaction à 298 K pour la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$: $\Delta_r H^\circ = -212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Matériel :

- Capteur de température USB "Go!Temp"
- Logiciels "Logger" et "LatisPro"
- Calorimètre
- Thermomètre à affichage numérique
- Éprouvette graduée
- Bouilloire