



---

## **Evaluer les transferts thermiques durant une transformation chimique**

*Calorimétrie*

### **Accéder à la vitesse d'une réaction électrochimique**

*Courbes courant-potentiel*

---

🧪 La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

## *1. Evaluer les transferts thermiques durant une transformation chimique*

### **1.1. Principe de la calorimétrie**

*Rappeler ce qu'est un calorimètre. Faire un schéma.*

*Quelle est la relation fondamentale de la calorimétrie. Quelles hypothèses nécessite-t-elle ?*

*Qu'est-ce qu'une réaction exothermique ? une réaction endothermique ?*

## **1.2. Détermination de la capacité thermique du calorimètre**

**Rappeler l'expression de la variation d'enthalpie d'une phase condensée lors d'une modification de sa température de  $T_1$  à  $T_2$ .**

**L'enthalpie est une « fonction d'état » « extensive ». Rappeler la signification de ces deux termes.**

**On considère un calorimètre contenant initialement une masse  $m_1$  d'eau « froide ». L'eau et le calorimètre sont à la température  $T_1$ . On introduit ensuite une masse  $m_2$  d'eau « chaude » à la température  $T_2$ . Après mélange, la température se stabilise à la température  $T_f$ . Comment en déduire la capacité thermique du calorimètre ?**

**A partir du matériel suivant, déterminer la capacité thermique du calorimètre de votre paillasse.**

- Balance électronique
- Bécher
- Calorimètre équipé d'une baguette d'agitation en plastique
- Thermomètre

**Que représente la capacité thermique du calorimètre ? Pourquoi est-il important de la déterminer préalablement à toute mesure ?**

**Considérons à présent qu'une réaction exothermique soit effectuée dans un calorimètre parfaitement calorifugé. Que deviendrait l'énergie libérée par la réaction ?**

**Même question si la réaction est endothermique.**

### **1.3. Détermination de l'enthalpie de dissolution dans l'eau du sulfate de sodium anhydre**

Le sulfate de sodium anhydre,  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , se dissout totalement dans l'eau selon :



**Protocole :**

- Introduire un volume  $V = 50,00 \text{ mL}$  d'eau distillée dans le calorimètre.
- Attendre l'équilibre thermique et relever la température.
- Préparer une masse  $m$  de sulfate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  d'environ 4 g. Noter sa valeur précise.
- L'introduire dans le calorimètre progressivement tout en agitant continuellement pour le dissoudre.

**Attention** : il est impératif de l'introduire progressivement car dans le cas contraire, il risque de s'agglomérer en petits blocs qui auront du mal à se dissoudre.

- Noter la température la plus élevée obtenue  $\theta$ .
- Laver et sécher le vase calorimétrique.

**Quelle énergie a échangé libéré la réaction de dissolution du sulfate de sodium anhydre ?**

Donnée supplémentaire : Capacité thermique massique de l'eau :  $c_e = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Comme la quantité d'énergie mise en jeu dépend de la quantité de réactif introduite, on préfère travailler en énergie dégagée par mole d'avancement. Cette grandeur sera notée  $\Delta_r H_1^\circ$ . Calculer  $\Delta_r H_1^\circ$  et lui attribuer le bon signe.**

Rappel TP Généré 4 :

$\Delta_r H^\circ > 0$  : sens direct endothermique

$\Delta_r H^\circ < 0$  : sens direct exothermique

#### **1.4. Détermination de l'enthalpie de dissolution dans l'eau du sulfate de sodium décahydraté**

Le sulfate de sodium décahydraté,  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , se dissout totalement dans l'eau selon :



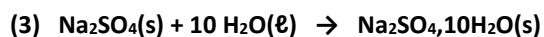
**Protocole :**

- Introduire un volume  $V = 50,00 \text{ mL}$  d'eau distillée dans le calorimètre.
- Attendre l'équilibre thermique et relever la température.
- Préparer une masse  $m'$  de sulfate de sodium décahydraté  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  finement broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon, d'environ 3 g. Noter précisément la valeur prélevée.
- L'introduire dans le calorimètre progressivement tout en agitant continuellement pour le dissoudre, noter la température la plus basse obtenue.
- Laver et sécher le vase calorimétrique.

Déterminer la valeur de  $\Delta_r H_2^\circ$ .

### **1.5. Combinaison d'équations de réaction : Loi de Hess**

Le sulfate de sodium anhydre est un sel utilisé pour ôter les traces d'eau d'une phase organique. Lors du séchage de la phase organique, il se capte les molécules d'eau du milieu selon l'équation :



L'une des forces de la thermodynamique réside dans l'utilisation de fonctions d'état. Il est donc possible d'imaginer des séquences de transformations fictives pour calculer leurs variations, à condition que l'état initial et l'état final soient les mêmes que ceux de la transformation réelle.

La loi de Hess précise que si une réaction de réaction ( $R$ ) s'exprime comme combinaison linéaire d'équations de réactions ( $R_i$ ), alors les grandeurs standard de réaction  $\Delta_r X^\circ$  associées à ( $R$ ) s'obtiennent à partir de celles relatives aux ( $R_i$ ) par la même combinaison linéaire.

**Déduire des mesures précédentes, la valeur de  $\Delta_r H_3^\circ$ . Commenter son signe.**

---

***Il est donc possible de connaître le sens des transferts thermiques d'un système chimique en réaction sans effectuer la réaction.***

## 2. Enregistrement d'une courbe courant-potentiel

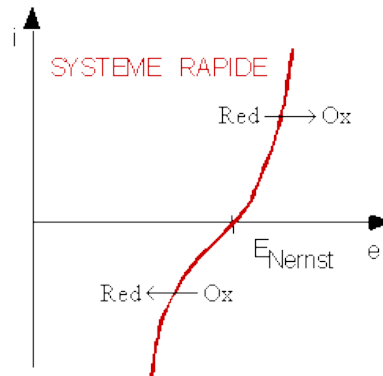
### 2.1. Principe

Les courbes courant-potentiel ( $i = f(E)$ ), abordées plus tard dans l'année, sont l'outil privilégié des chimistes pour :

- étudier la vitesse des processus électrochimiques
- prévoir le caractère spontané ou non d'un processus.

*L'idée fondamentale est que l'intensité mesurée est proportionnelle à la vitesse du processus électrochimique à l'électrode.*

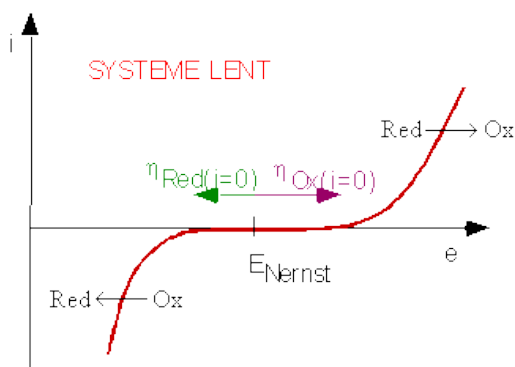
Dans le cas le plus simple, une courbe courant-potentiel ressemble à ceci :



On distingue sur la courbe 3 situations :  $i > 0$ ,  $i < 0$  et  $i = 0$ .

**Que se passe-t-il à l'électrode dans chacun de ces cas ?**

**Dans le cas suivant, que se passe-t-il ?**



## **2.2. Enregistrement d'une courbe courant-potentiel**

Pour placer un point sur le diagramme, il faut simultanément mesurer le potentiel de l'électrode et l'intensité du courant qui la traverse.

***Comment mesurer le potentiel d'une électrode ?***

***Comment mesurer le courant qui traverse une électrode ?***

***Proposer un schéma électrique pour pouvoir mesurer simultanément l'intensité et le potentiel au niveau d'une électrode.***

**Comparer avec le montage réel. Commenter les éventuelles différences avec votre proposition et leur intérêt.**

### **2.3. Enregistrement**

Le protocole d'acquisition des courbes courant-potentiel avec Synchronie pour le couple  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  est sur le réseau.

Les courbes courant-potentiel seront mesurées pour chacune des deux solutions fournies :

- Solution 1 :  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = c = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- Solution 2 :  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} c = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A part l'eau et les ions du fer, aucune espèce dans le milieu n'intervient dans des processus électrochimiques.

**Observer les différences entre les deux courbes obtenues. Proposer une interprétation à ces différences.**