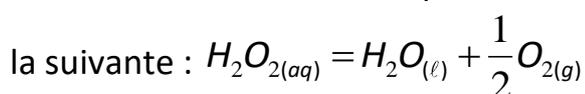


*PSI\*-PSI - TP chimie N°4*  
*Détermination d'une chaleur de réaction*  
*Dismutation de l'eau oxygénée*

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  sont des solutions métastables : d'un point de vue thermodynamique,  $H_2O_{2(aq)}$  doit se dismuter en  $H_2O_{(l)}$  et en  $O_{2(g)}$  mais la cinétique de cette décomposition est très lente et confère au peroxyde d'hydrogène une certaine stabilité en solution aqueuse.

L'ajout d'un catalyseur, tel que les ions  $Fe^{3+}$ , accélère la vitesse de décomposition et rend ses droits à la thermodynamique.

Dans ce TP, on se propose de déterminer la chaleur de réaction à T et P constantes de cette décomposition. La réaction correspondante supposée totale est



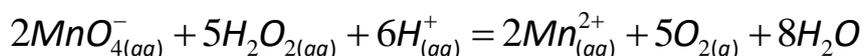
**Sécurité** : le peroxyde d'hydrogène, en solution concentrée, est un agent oxydant puissant créant de graves brûlures aux yeux et à la peau. Vous devez porter des gants et des lunettes lors de la manipulation de ce produit.

**Le calorimètre utilisé casse facilement à la moindre chute...Merci de le manipuler avec précaution.**

**I. Dosage de la solution de peroxyde d'hydrogène fournie.**

La vitesse de décomposition étant lente, les solutions de  $H_2O_2$  s'altèrent inévitablement au bout d'un certain temps. Afin d'éviter une incertitude importante sur la mesure de la chaleur de réaction, on se propose de doser  $H_2O_2$  de la solution fournie par une solution acide de permanganate de potassium à  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

La réaction du dosage est :



On donne :  $E^0(O_2/H_2O_2) = 0,68V$  et  $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$  (justifier qualitativement qu'elle est totale).

**Mode opératoire :**

On suivra le dosage par colorimétrie.

Diluer 5 fois la solution mère d' $H_2O_2$  fournie à l'aide de la verrerie appropriée.

Prélever 10 mL de la solution obtenue, les verser dans un bécher et rajouter une vingtaine de gouttes d'acide sulfurique à 3 mol/L.

Doser par la solution de permanganate de potassium.

Réaliser 2 dosages successifs.

En déduire la concentration en  $H_2O_2$  de la solution mère.  
Déterminer l'incertitude sur cette concentration.

## II. Connexion d'une sonde thermométrique :

Une sonde thermométrique reliée à l'ordinateur sera utilisée pour suivre l'évolution de la température. La valeur de la température  $T$  ne sera pas importante en soi pour le TP car seules les variations de  $T$  seront utilisées. Aussi dans ces conditions d'utilisation, il n'est pas nécessaire d'étalonner le thermomètre numérique.

Démarrer l'ordinateur et lancer le logiciel Latis-Pro. La détection de la sonde doit se faire automatiquement.

Les paramètres d'acquisition seront les suivants : prévoir 1000 mesures et 1 mesure toutes les secondes.

## III. Détermination de la capacité thermique du calorimètre.

Pour toute mesure calorimétrique, il faut déterminer la capacité thermique  $C_{calo}$  du calorimètre souvent non négligeable.

Dans ce qui suit, il faut déterminer *précisément* les masses d'eau chaude et d'eau froide que l'on introduit.

Placer dans le calorimètre environ 30 mL d'eau chaude. Déterminer la masse précise d'eau chaude introduite. Agiter. Plonger le thermomètre numérique dans l'eau et noter la température, une fois celle-ci stabilisée.

Retirer le bouchon à trou du couvercle puis placer l'entonnoir en verre dans l'orifice principal du couvercle. Prendre environ 30 mL d'eau froide dont on aura noté la température et verser ces 30 mL dans le calorimètre via l'entonnoir. Remettre le bouchon.

Noter la température finale atteinte par l'eau du calorimètre.

On note  $C_{calo}$  la capacité thermique du calorimètre et  $c_{H_2O}$  la capacité thermique massique de l'eau liquide.

**Question 1 :** faire un bilan thermodynamique du mélange et exprimer  $C_{calo}$  en fonction des masses d'eau chaude et d'eau froide et des températures initiale et finale.

#### IV. Chaleur de réaction de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Introduire dans le calorimètre *précisément*  $V_0 = 50,0$  mL de la solution mère de peroxyde d'hydrogène. Y placer l'agitation et le thermomètre numérique. Disposer l'entonnoir en verre dans l'orifice principal du couvercle.

Démarrer l'acquisition.

A la deuxième minute, ajouter *via* l'entonnoir  $V_1 = 10,0$  mL de la solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Enlever l'entonnoir et replacer le bouchon à trou. Poursuivre l'acquisition et l'arrêter 5 minutes après la stabilisation de la température.

**Question 2 :** Déterminer graphiquement le saut de température en extrapolant comme ci-contre les différentes parties :

**Question 3 :** On suppose que la réaction, *catalysée*, de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est instantanée.

Moyennant quelques approximations que l'on précisera, démontrer que la chaleur de réaction à température et pression constantes est égale à

l'enthalpie standard de réaction à la température ambiante et s'exprime par :

$$\Delta_r H^\circ(T_a) \approx - \frac{(\rho_{\text{H}_2\text{O}}(V_0 + V_1) \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{calo}}) \cdot \Delta T}{V_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

**Question 4 :** calculer la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  obtenue dans ces conditions.

On donne  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

**Question 5 :** on donne l'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ = - 285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ .

**Question 6 :** comparer les valeurs obtenues aux valeurs de la littérature à 298K :

$$\Delta_r H^\circ = - 94,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}) = - 191,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

