

## TP 8 : Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction

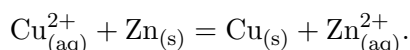
### Objectifs

- Mesurer la capacité thermique d'un calorimètre.
- Mesurer expérimentalement une enthalpie standard de réaction.

## I Introduction

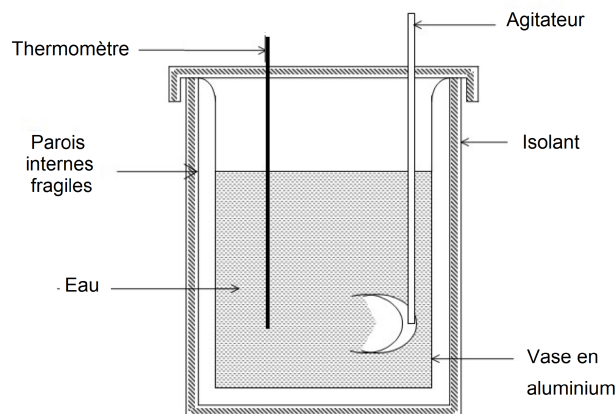
### Position du problème

L'objectif de ce problème est de déterminer expérimentalement l'enthalpie standard de la réaction entre les ions cuivre II ( $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ) et le zinc solide ( $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ) :



Pour cela, nous allons utiliser une méthode calorimétrique, qui utilise un calorimètre (une enceinte calorifugée du mieux possible, qui permet d'étudier les transferts thermiques).

Comme cette enceinte et les accessoires vont intervenir dans les échanges thermiques (ils vont s'échauffer ou refroidir), il est nécessaire de connaître la capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  de l'ensemble {calorimètre+accessoires}. Ce sera l'objet d'une des deux parties.



### Données

Potentiels standards d'oxydoréduction à 298 K :

- du couple  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$  :  $E^0 = 0.34 \text{ V}$
- du couple  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$  :  $E^0 = -0.76 \text{ V}$

Capacités thermiques massiques à 298 K :

- De l'eau liquide :  $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Du cuivre solide :  $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Du zinc solide :  $c_{\text{Zn}} = 318 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

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 standards de formation à 298 K :

- $\Delta_f H^0 (\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) = 65.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^0 (\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) = -152.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Liste du matériel à votre disposition

- Calorimètre, agitateur, thermomètre à alcool
- Sonde de température reliée à la carte d'acquisition
- Balance et coupelle de pesée
- Éprouvette graduée de 500 mL
- Plaque chauffante
- Deux béchers de 500 mL
- Poudre de zinc
- Solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) à  $C_0 = 0.20 \text{ mol/L}$

## II Mesure de l'enthalpie standard de réaction

### Protocole

- Prendre approximativement 200 mL de la solution de sulfate de cuivre, puis peser précisément ce prélèvement. On note  $m_1$  la masse mesurée.  
Verser la solution dans le calorimètre.
- Introduire la sonde de température dans le calorimètre. Lancer une acquisition de 60 min avec un point par seconde.
- Attendre que la température se stabilise.
- Introduire environ 10 g de poudre de zinc ( $Zn_{(s)}$ ) dans le calorimètre.  
Fermer et agiter (sans faire bouger la sonde).
- Continuer d'agiter légèrement. Après un régime transitoire, la température décroît régulièrement (pertes thermiques du calorimètre). Attendre une demi-heure avant d'arrêter l'acquisition (faire la partie théorique en attendant!).
- Faire immédiatement la vaisselle en prenant soin de ne pas tacher les parois en plastique du calorimètre. Dans le cas contraire, il faut enlever les tâches rapidement.

**Remarque :** On mesure toutes les températures avec le même thermomètre, car comme on va le voir seules les différences de températures importent. Ainsi si le zéro du thermomètre est mal réglé, ceci n'a pas d'incidence sur les différences de températures (alors que cette erreur ne s'annulerait pas avec deux thermomètres différents pour lesquels le zéro est différent).

### Côté expérience : modélisation de l'expérience et exploitation des résultats

1 – Calculer la constante de la réaction étudiée. Peut-elle être considérée totale ?

Déterminer le réactif limitant, ainsi que l'avancement maximal  $\xi_{\max}$ .

2 – Montrer que l'on peut négliger la capacité thermique du zinc devant celle de l'eau.

On admet que le résultat est le même pour le cuivre (vous pouvez faire le calcul si vous avez le temps).

On note  $T_1$  la température initiale (avant ajout du zinc), et  $T_f$  la température finale atteinte par la solution dans le calorimètre (une fois l'équilibre thermique final établi).

Monter alors qu'on a la relation suivante :

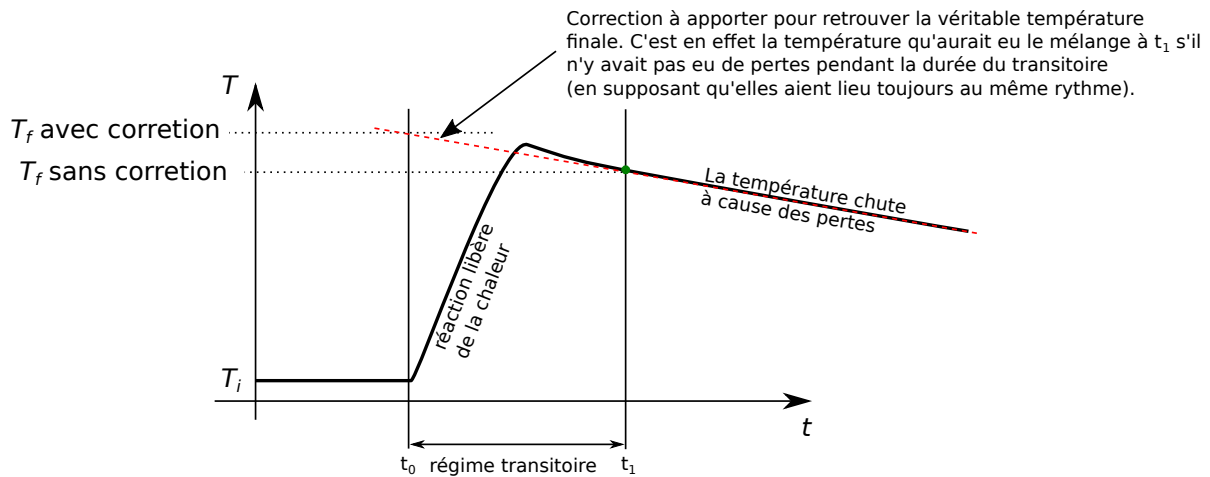
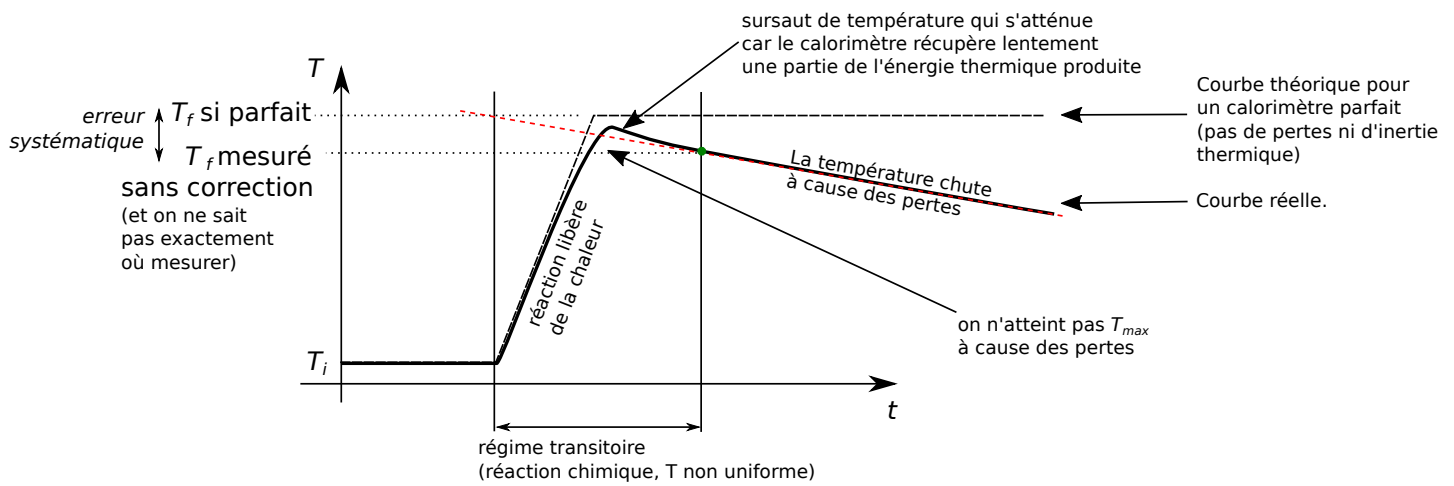
$$[m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + C_{\text{calo}}(T_f - T_1)] + \xi_{\max} \Delta_r H^0 = 0.$$

En déduire l'expression de  $\Delta_r H^0$  ainsi déterminée expérimentalement.

3 – Exploitation du relevé expérimental  $T(t)$  :

Il faut ensuite réfléchir à où mesurer  $T_1$  et  $T_f$  sur le relevé expérimental.

Pour établir la formule précédente nous avons supposé que le calorimètre est parfaitement calorifugé. Ce n'est en pratique pas le cas, et vous obtenez normalement une courbe du type :



Le fait de suivre la température longtemps après la thermalisation du mélange permet d'estimer les pertes thermiques du calorimètre, et de les corriger.

Sans cette correction, la mesure de  $T_f$  est entachée d'une **erreur systématique**, c'est-à-dire d'une erreur qui va toujours dans le même sens et qui nous amène à sous-estimer  $T_f$ , assez facilement d'un ou deux degrés, voire plus :

$$\Delta T_{f, \text{systématique}} = -1 \text{ à } -2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

La correction apportée permet donc de s'affranchir de ceci.

Imprimer votre courbe, effectuer la construction graphique expliquée ci-dessus, et noter les valeurs retenues pour  $T_1$  et  $T_f$ . On estimera une incertitude, qui est essentiellement due à l'imprécision de la construction graphique.

4 – On voit que pour faire l'application numérique il manque la capacité calorifique  $C_{\text{calo}}$  du calorimètre et de ses accessoires.

On a l'habitude de noter  $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$ , avec  $c_{\text{eau}}$  la capacité thermique massique de l'eau.  $\mu$  ainsi défini est appelé la "masse en eau" du calorimètre, car du point de vue des bilans thermiques le calorimètre se comporte comme une masse  $\mu$  d'eau.

La partie qui suit propose une méthode pour déterminer  $C_{\text{calo}}$  et donc  $\mu$ . En attendant, on pourra prendre la valeur moyenne suivante :  $\mu = (180 \pm 60) \text{ g}$ , qui a été déterminée par six mesures sur un même calorimètre.

Calculer alors la valeur obtenue expérimentalement pour  $\Delta_r H^0$ .

Pour estimer l'incertitude sur la valeur expérimentale, on pourra procéder de deux façons :

- Mettre en commun les résultats de la classe et calculer valeur moyenne et écart-type (incertitude de type A).

- Faire l'application numérique pour  $\Delta_r H_{\text{exp}}^0$  pour les valeurs extrêmes de  $\mu$  autorisées par la fourchette d'incertitude sur  $\mu$  (et des températures si on prend en compte une incertitude sur  $T_1$  et  $T_f$ , que l'on peut estimer également), ce qui donne un intervalle de valeur pour  $\Delta_r H_{\text{exp}}^0$  (incertitude de type B).

### Côté théorie

5 – D'autre part, calculer la valeur théorique de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_{\text{théo}}^0$ .

### Comparaison théorie/expérience

6 – Enfin, comparer la valeur expérimentale et la valeur théorique.

## III Détermination de la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires

Cette partie propose de déterminer  $C_{\text{calo}}$  et donc  $\mu$ .

### Protocole

- Lancer une acquisition de température de 60 min avec un pas de temps d'une seconde.
- Prendre 150 mL environ d'eau du robinet qui est dans la pièce depuis suffisamment longtemps pour être à température ambiante, et la peser précisément. Noter cette masse  $m_1$ .  
Mettre de côté dans un petit bécber et mesurer  $T_1$  grâce à l'acquisition.
- Prendre 150 mL d'eau environ et les peser précisément (masse  $m_2$ ).  
Puis les chauffer à une température d'environ 60°C (contrôler au thermomètre à alcool) à l'aide de la plaque chauffante dans un bécber.  
Verser cette eau chaude dans le calorimètre. **ATTENTION** : le fond du bécber peut-être très chaud, l'eau également. Le prendre par le haut.  
Placer la sonde dans le calorimètre avec l'eau chaude.
- Attendre que le régime transitoire passe et que la température décroisse régulièrement.  
Puis verser l'eau froide. Après un régime transitoire, on atteint un régime où la température décroît régulièrement (pertes thermiques).  
On peut alors stopper l'acquisition.

### Côté expérience : modélisation de l'expérience et exploitation des résultats

7 – On note  $T_f$  la température finale du mélange. Montrer que l'on a la relation suivante :

$$m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2) + C_{\text{calo}}(T_f - T_1) = 0.$$

En déduire la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires  $C_{\text{calo}}$ .

- 8 – La capacité thermique d'une masse  $\mu$  d'eau est  $C = c_{\text{eau}} \times \mu$ . Pour quelle masse d'eau  $\mu$  cette capacité thermique est-elle égale à la capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  du calorimètre ?
- 9 – Est-ce que cette capacité thermique  $C_{\text{calo}}$  est négligeable devant celle des corps que l'on va introduire dans le calorimètre ?  
Est-elle en accord avec la valeur retenue dans la partie précédente ?