

TP 6 : Détermination de l'enthalpie de réaction par calorimétrie

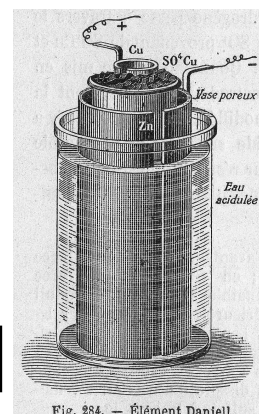
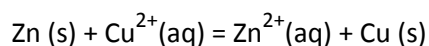
Capacités expérimentales travaillées :

- ☐ Mettre en œuvre des mesures calorimétriques à pression constante.
- ☐ Déterminer une enthalpie standard de réaction à partir d'une mesure calorimétrique
- ☐ Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (incertitude de type A) ou par une autre approche (incertitude de type B)
- ☐ Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé.

Fiches méthode à consulter :

- ☐ Mesures et incertitudes en chimie

La pile **Daniell** a été inventée par le chimiste John Daniell en 1836. Elle est constituée d'une anode en zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc, et d'une cathode en cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre. L'équation bilan permettant de modéliser le fonctionnement de cette pile est la suivante :



Objectif : Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'oxydoréduction de la pile Daniell.

Document 1 : Matériels et produits

Matériel à votre disposition

- Balance de précision
- Calorimètre, thermomètre et tige en verre
- Plaque chauffante
- Éprouvette graduée de 250 mL
- Coupelle de pesée
- Bêchers

Produits chimiques

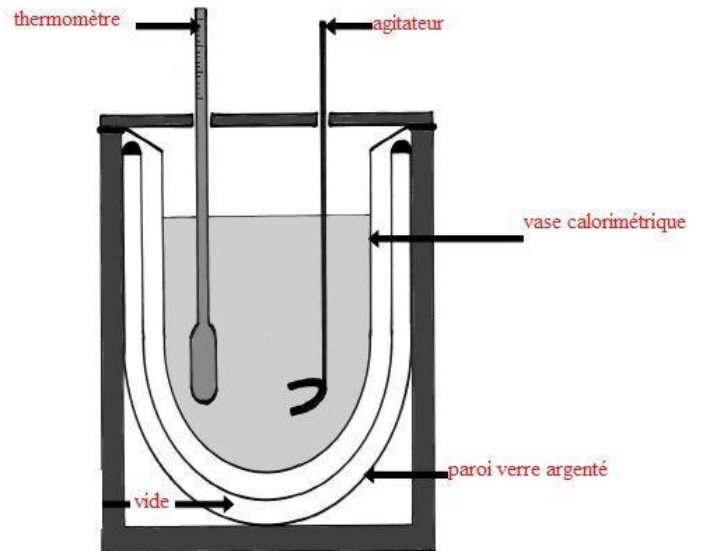
	Formule brute	Sécurité
Poudre de zinc Zn(s)	Zn(s)	
Solution de sulfate de cuivre de concentration à 0,10 mol.L-1	Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻	

Données à 298 K :

- Capacités thermiques massiques à pression constante : $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
Les capacités thermiques massiques des solides pourront être négligées.
- Potentiels standard des couples rédox : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,159 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,763 \text{ V}$
- Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 2 : Le calorimètre

Un calorimètre est un appareil destiné à mesurer les échanges de chaleur. Il est constitué d'une paroi extérieure, ainsi que d'une cuve intérieure, fermée par un couvercle permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre... La paroi extérieure et l'intérieur du calorimètre sont séparés par du vide, ce qui permet d'isoler le système. Les transformations qui se déroulent à l'intérieur d'un calorimètre sont donc adiabatiques, monobares.



Document 3 : Méthode des mélanges pour déterminer la valeur en eau d'un calorimètre

La méthode des mélanges est une méthode simple et rapide permettant de déterminer la valeur en eau ou masse en eau d'un calorimètre. Elle consiste en 2 étapes :

- 1) Ajouter une masse d'eau m_1 précise (appelée eau 1) à température ambiante dans le calorimètre (on remplit en général la moitié du calorimètre, ce qui correspond à une masse de 80,0 g d'eau avec nos calorimètres). Attendre que l'équilibre thermique soit établi puis mesurer la température T_1 .
- 2) Ajouter une masse m_2 d'eau plus chaude (appelée eau 2, à la température T_2) dans le calorimètre. Attendre que l'équilibre thermique soit établi puis mesurer la température finale T_f .

Si le calorimètre était idéal (avec une valeur en eau $\mu = 0$), on devrait avoir $T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$, mais on observe expérimentalement que $T_f < \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$. Le calorimètre n'est donc pas idéal, et absorbe une partie de l'énergie thermique fournie par l'eau chaude.

Pour déterminer la masse en eau μ du calorimètre, on fait un bilan enthalpique sur le système {eau 1 + eau 2 + calorimètre} qui évolue de façon adiabatique monobare entre l'état initial et l'état final du mélange :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau 1}} + \Delta H_{\text{eau 2}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} = Q = 0$$

En exprimant chacun de ces termes, on peut alors montrer que la masse en eau du calorimètre s'exprime :

$$\mu = - \frac{m_1(T_f - T_1) + m_2(T_f - T_2)}{T_f - T_1}$$

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Rappeler la définition de la masse en eau d'un calorimètre.
2. Faire la démonstration permettant de montrer la formule donnée dans le document 3 pour la masse en eau d'un calorimètre.
3. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre K° de la réaction entre les ions cuivre (II) et le zinc métallique. Quelle hypothèse pourrait-on faire pour cette transformation ?
4. Calculer les quantités de matière introduites d'ions cuivre et de zinc.
5. En déduire l'avancement final pour cette transformation chimique.

Travail pratique

① Détermination de la valeur en eau du calorimètre

Mettre en œuvre le protocole détaillé dans le document 3.

- Calculer la valeur en eau de ce calorimètre.
- Discuter des sources d'erreurs sur cette mesure.
- Ouvrir le lien ci-dessous dans le navigateur internet de l'ordinateur :

<https://urlz.fr/jwGg>

Commencer par enregistrer une copie du Google Collab dans votre Google Drive. Vous pourrez alors modifier le fichier et exécuter les scripts Python. Suivre les indications du Google Collab pour compléter le script, permettant de calculer l'incertitude-type sur la valeur en eau du calorimètre à l'aide d'une simulation Monte-Carlo.

② Détermination de l'enthalpie standard de la réaction

- Introduire un volume $V_{Cu} = 150 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre. Mesurer la masse pour plus de précision.
- Attendre l'équilibre thermique et relever la température initiale T_i .
- Préparer une masse $m = 0,98 \text{ g}$ de zinc en poudre. Noter sa valeur précise.
- Introduire le solide dans le calorimètre tout en agitant continuellement pour dissoudre.
- Noter la température T_f lorsque l'équilibre thermique est atteint.

- ☐ Déterminer la valeur de $\Delta_r H^\circ$ pour la réaction étudiée.
- ☐ Estimer l'incertitude de type A sur la valeur obtenue à l'aide des valeurs obtenues par l'ensemble de la classe.
- ☐ Comparer la valeur obtenue à la valeur tabulée : $\Delta_r H^\circ = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On pourra notamment calculer l'écart normalisé ou z-score. On rappelle que :

$$z = \frac{|x_{\text{mesuré}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$$

- ☐ **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour déterminer l'enthalpie de réaction. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour la détermination de l'enthalpie standard de réaction

Présentation de la réaction étudiée

- Équation de réaction
- Constante de réaction

Détermination de la valeur en eau du calorimètre

- Masses d'eau introduites et températures mesurées
- Bilan enthalpique
- Formule pour la masse en eau du calorimètre et application numérique
- Évaluation de l'incertitude avec une simulation Monte-Carlo

Détermination de l'enthalpie standard de réaction

- Températures mesurées
- Bilan enthalpique
- Calcul de l'enthalpie standard de réaction
- Incertitude de type A sur la valeur

Comparaison à la valeur théorique et calcul du z-score