

# TP 6 : Détermination d'une enthalpie de réaction par calorimétrie

## CORRECTION

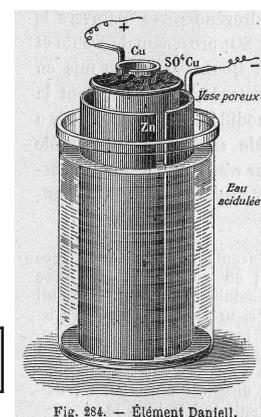
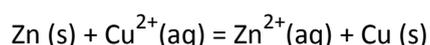
### Capacités expérimentales travaillées :

- 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 <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

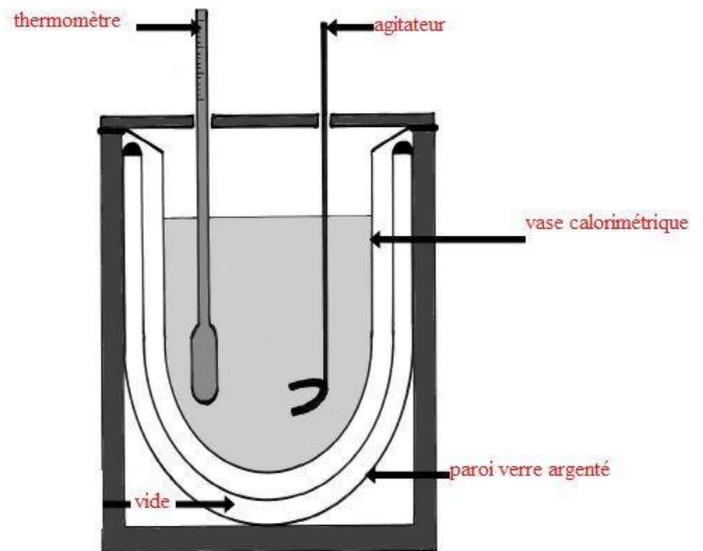
#### Données à 298 K :

- 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 :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

### 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  $\mu$  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.

La valeur en eau d'un calorimètre correspond à la masse d'eau ayant la même capacité calorifique que le calorimètre vide. Elle s'exprime donc en gramme.

2. Faire la démonstration permettant de montrer la formule donnée dans le document 3 pour la masse en eau d'un calorimètre.

$\Delta H = Q + W'$  car c'est une transformation monobare

$Q = 0$  car c'est une transformation adiabatique,  $W' = 0$  car il n'y a pas de travail utile

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau-froide}} + \Delta H_{\text{eau-chaude}} + \Delta H_{\text{calorimètre}}$$

On a que des variations physiques de H, donc on peut écrire :

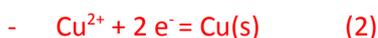
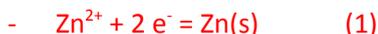
$$0 = m_{\text{eau-froide}} c_{p,\text{eau}} (T_f - T_{\text{eau-froide}}) + m_{\text{eau-chaude}} c_{p,\text{eau}} (T_f - T_{\text{eau-chaude}}) + \mu c_{p,\text{eau}} (T_f - T_{\text{eau-froide}})$$

En notant  $T_1$  pour  $T_{\text{eau-froide}}$  et  $T_2$  pour  $T_{\text{eau-chaude}}$ , on obtient

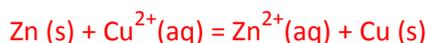
$$\mu = - \frac{m_1(T_f - T_1) + m_2(T_f - T_2)}{T_f - T_1}$$

3. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction entre les ions cuivre (II) et le zinc métallique. Quelle hypothèse pourra-t-on faire pour cette transformation ?

Les deux demi-équations de la pile DANIELL sont :



La réaction est réalisée en écrivant (2)-(1)



Les potentiels standards sont  $E_1^0 = E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}) = -0,763 \text{ V}$  et  $E_2^0 = E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}) = 0,159 \text{ V}$

D'après la règle du gamma, la réaction chimique a une constante thermodynamique supérieure à 1

A l'équilibre, on sait que  $Q_r = K^\circ(T)$  et que  $\Delta_r G = 0$ , on a donc :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(K^\circ(T)) = 0$

$$\text{Soit : } K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(-nF(E_2^0 - E_1^0))}{RT}\right), \text{ or à } 25^\circ\text{C, } \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059$$

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{n \ln(10) (E_2^0 - E_1^0)}{0,059}\right)$$

$$K^\circ(T) = [\exp(\ln(10))]^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}} = 10^{\frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}$$

Application numérique :

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{2 * \ln(10) * (0,159 + 0,763)}{0,059}\right) = 1,8 * 10^{31}$$

On peut faire l'hypothèse que c'est une transformation totale.

4. Calculer les quantités de matière introduites d'ions cuivre et de zinc dans le travail pratique.

$$V_{\text{Cu}} = 150 \text{ mL}, C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = V_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.50 * 10^{-1} * 1.0 * 10^{-1} = 1.5 * 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{0.98}{65.4} = 1.5 * 10^{-2} \text{ mol}$$

5. En déduire l'avancement final pour cette transformation chimique.

Les réactifs sont introduits en quantités stoechiométriques, comme la réaction est totale, on a  $\xi_{\text{max}} = 1.5 * 10^{-2} \text{ mol}$

## 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.

$$T_{\text{froid}} = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}, m_{\text{froid}} = 80 \text{ g}$$

$$T_{\text{chaud}} = 72 \text{ }^{\circ}\text{C}, m_{\text{chaud}} = 80 \text{ g}$$

La relation  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  devient :

$$0 = m_{\text{froid}} c_{p,\text{eau}} (T_{\text{final}} - T_{\text{froid}}) + m_{\text{chaud}} c_{p,\text{eau}} (T_{\text{final}} - T_{\text{chaud}}) + \mu c_{p,\text{eau}} (T_{\text{final}} - T_{\text{froid}})$$

$$\text{or } m_{\text{froid}} = m_{\text{chaud}} = m$$

$$\text{Donc } \mu = \frac{-m(2T_{\text{final}} - T_{\text{froid}} - T_{\text{chaud}})}{T_{\text{final}} - T_{\text{froid}}}$$

A.N.:

$$\mu = 20 \text{ g}$$

☐ Discuter des sources d'erreurs sur cette mesure.

Les sources d'erreur sur la mesure sont sur les mesures de :

- Température de l'eau froide (précision du thermomètre)
- Température de l'eau chaude (précision du thermomètre)
- Température finale (précision du thermomètre)
- Mesure de la masse d'eau chaude + bécher (précision de la balance)
- Mesure de la température d'eau froide + bécher (précision de la balance)
- Mesure de la masse du bécher utilisé pour l'eau froide (précision de la balance)
- Mesure de la masse du bécher utilisé pour l'eau chaude (précision de la balance)

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

Dans le programme il faut reprendre la valeur donnée dans l'énoncé :

$$\text{La formule a utilisé devient } \mu = \frac{(M1 - M1v) * (Tf - T1) + (M2 - M2v) * (Tf - T2)}{Tf - T1}$$

```

T1=np.random.uniform( ) # température de l'eau froide
T2=np.random.uniform( ) # température de l'eau chaude
Tf=np.random.uniform( ) # température finale
M1=np.random.uniform( ) # masse de [bêcher + eau froide]
M1v=np.random.uniform( ) # masse du bêcher
M2=np.random.uniform( ) # masse de [bêcher + eau chaude]
M2v=np.random.uniform( ) # masse du bêcher
Ccal.append( ) # calcul de Ccal avec les valeurs tirées au sort

Ccal_moy = sum(Ccal)/N # calcul de la valeur moyenne de la distribution
uCcal = np.std(Ccal,ddof=1) # calcul de l'écart-type de la distribution

```

- 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.

$$\Delta H = Q = 0 = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}}$$

$$\xi \Delta_r H^\circ + m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} \Delta T + \mu_{\text{calo}} c_{p,\text{eau}} \Delta T = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + \mu_{\text{calo}}) c_{p,\text{eau}} (T_f - T_i)}{\xi}$$

On suppose la réaction totale :  $\xi = \xi_{\text{max}} = \frac{m_{\text{zinc}}}{M_{\text{zinc}}} = \frac{0.98}{65.4}$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{eau}} + \mu_{\text{calo}}) c_{p,\text{eau}} (T_f - T_i)}{\xi}$$

Attention à bien agiter longtemps, la différence de température doit être de quelques degrés

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(150+20) * 4.18 * (T_f - T_i)}{\frac{0.98}{65.4}}$$

J'ai tout pris en gramme ici, donc conversion de  $c_p$

☐ 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