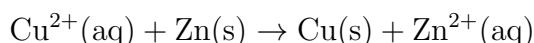


## TP7 : Mesure d'une enthalpie de réaction

### 1. Introduction

On se propose de déterminer expérimentalement l'enthalpie standard de la réaction de l'oxydation du zinc par l'ion cuivre II en solution aqueuse :



Cette réaction est totale. Elle est cependant très lente car l'ion cuivre II ne peut réagir qu'avec le zinc situé sur la surface des grains de zinc. Afin d'accélérer la réaction, on procédera donc avec un excès de zinc.

### 2. Matériel et réactifs

- ▷ Calorimètre.
- ▷ Entonnoir.
- ▷ Thermomètre relié à la carte Sysam SP5.
- ▷ Logiciel Latis Pro.
- ▷ Agitateur en verre (barreau simple, pas celui des calorimètres).
- ▷ Spatule en acier.
- ▷ Deux éprouvettes graduées de 100 mL.
- ▷ Pipette.
- ▷ Bécher de 50 mL.
- ▷ Solution de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ) à  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- ▷ Zinc en poudre fine.

### 3. Données

Masses molaires et capacités thermiques molaires standards :

	$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$C_{pm}^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	63	45
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	65	46
$\text{Cu}(\text{s})$	63	24
$\text{Zn}(\text{s})$	65	25
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	18	75
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	96	290

Enthalpies standards de formation à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	65
$\text{Cu}(\text{s})$	0
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	-153
$\text{Zn}(\text{s})$	0

Densité de l'eau :

$T$ (°C)	$\rho$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
10	0,99970
20	0,99821
30	0,99565
40	0,99222

#### 4. Étalonnage du calorimètre

Le calorimètre est constitué d'un récipient en verre placé dans un vase Dewar. L'ensemble est fermé par un couvercle muni d'ouvertures pour faire passer les réactifs ajoutés, le thermomètre et l'agitateur. L'étalonnage consiste à déterminer la capacité thermique  $C_c$  du calorimètre. Il s'agit principalement de la capacité du récipient, mais le thermomètre et l'agitateur plongés dans l'eau contribuent aussi à cette capacité.

Il est commode d'exprimer cette capacité en masse d'eau équivalente, c'est-à-dire la masse d'eau qui aurait la même capacité.

Une méthode simple d'étalonnage consiste à placer un volume connu d'eau chaude dans le récipient puis, lorsque l'équilibre thermique avec le récipient est atteint, à verser un volume connu d'eau à température ambiante. Les relevés de la température initiale de l'eau dans le récipient  $T_1$ , de la température de l'eau versée  $T_2$  et de la température finale  $T_f$  permettent de calculer la capacité du calorimètre en masse d'eau équivalente.

Le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé, ce qui fait que la température diminue lentement après que l'équilibre thermique est atteint. Il convient donc d'enregistrer la température en fonction du temps, de manière à bien repérer la température du mélange avant que les pertes thermiques ne fassent effet.

L'eau chaude placée initialement dans le récipient est prélevée au robinet. Sa température doit être d'environ 35 °C. L'eau froide est prélevée dans la bombonne d'eau déminéralisée, déjà en équilibre thermique avec l'air du laboratoire.


Le protocole expérimental est le suivant :


- ▷ Prélever 100 mL d'eau à température ambiante dans une éprouvette graduée (précision de 1 %).
- ▷ Placer le thermomètre dans cette éprouvette et lancer l'enregistrement de température (10 minutes avec une période d'échantillonnage de 100 ms).
- ▷ Prélever 100 mL d'eau chaude dans l'autre éprouvette graduée. Placer le thermomètre dans cette eau chaude. Attendre que sa température soit d'environ 35 °C.
- ▷ Verser l'eau chaude dans le récipient du calorimètre et placer le thermomètre dans le calorimètre.
- ▷ Lorsque la température n'évolue plus, verser l'eau froide et agiter légèrement avec l'agitateur en verre.
- ▷ Observer la diminution de température.
- ▷ Lorsque l'expérience est terminée, vider le récipient du calorimètre.
- ▷ Exporter le tableau de valeurs sous forme d'un fichier `etalonnage.txt` avec des points comme séparateurs décimaux et des tabulations comme séparateurs de données.

[1] Réaliser l'expérience puis relever sur la courbe les températures  $T_1, T_2, T_f$  en leur attribuant une incertitude.

[2] Télécharger le fichier texte vers le Jupyter Hub dans le dossier TP7. Créer un dossier à son nom et créer dedans un notebook nommé `EnthalpieReaction`. Les données de température sont récupérées de la manière suivante :

```
[t, Temp] = np.loadtxt("etalonnage.txt", unpack=True, skiprows=1)
```


[3]  Tracer la courbe de température en fonction du temps. Ajouter en commentaire les instants des différents événements.

[4]  Écrire un bilan d'enthalpie pour un système bien défini et en déduire l'expression de la masse d'eau équivalente (notée  $m_{ec}$ ) en fonction des températures.

[5]  Calculer  $m_{ec}$  et son incertitude.


## 5. Détermination de l'enthalpie de réaction


L'expérience est réalisée avec un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre de concentration  $c = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , placée à température ambiante dans le calorimètre. Une masse  $m_z$  de poudre de zinc est versée au moyen d'un entonnoir. Cette masse correspond à une quantité de zinc environ 4 fois la quantité stœchiométrique.


[6]  Calculer la masse de zinc approximative nécessaire puis peser précisément le zinc dans une coupelle.


Le protocole expérimental est le suivant :


- ▷ Placer dans le calorimètre 100 mL de la solution de sulfate de cuivre. Placer le thermomètre et l'agitateur.
- ▷ Démarrer l'enregistrement de la température (15 minutes avec une période d'échantillonnage de 100 ms).
- ▷ Verser la poudre de zinc.
- ▷ Agiter constamment mais pas trop fort car l'agitation augmente les pertes conducto-convectives à la surface de la solution.
- ▷ Lorsque la température commence à diminuer, prélever avec une pipette un peu de solution et la verser dans un bécher. Vérifier que la couleur bleue de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  a disparu.
- ▷ Relever sur la courbe la température initiale  $T_i$  et la température finale  $T_f$  en leur attribuant une incertitude.
- ▷ Exporter le tableau de valeurs sous forme d'un fichier `reaction.txt`.

[7]  Tracer la courbe de température dans le notebook.

[8]  Quelle difficulté le relevé de la température finale  $T_f$  comporte-t-il? Évaluer en conséquence l'incertitude de cette température.

[9]  Calculer la capacité thermique  $C_p$  du système constitué du mélange final et du récipient.


[10]  Écrire un bilan d'enthalpie (préciser les hypothèses) et en déduire l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de  $C_p$  et des températures  $T_i, T_f$ .


[11]  Calculer  $\Delta_r H^\circ$  et son incertitude. Comparer à la valeur calculée à partir de la table d'enthalpies standard de formation.

Pour terminer, on procédera à une analyse statistique des valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  obtenues par les différents groupes de travail. Il s'agit d'évaluer la valeur moyenne et l'incertitude-type (évaluation d'incertitude de type A).

**[12]** Placer les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  dans un tableau nommé `DeltaH`. Calculer la valeur moyenne, l'écart-type expérimental et l'incertitude de la moyenne, de la manière suivante :

```
m = np.mean(DeltaH)
e = np.std(DeltaH, ddof=1)
N = len(DeltaH)
incertitude = e/np.sqrt(N)
```

**[13]**  En déduire la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  et son incertitude-type. Pour une dizaine de mesures, l'incertitude relative de l'incertitude-type est de l'ordre de 20 %.

**[14]**  Comparer cette incertitude-type à l'incertitude évaluée précédemment (évaluation de type B).