

Objectifs	Mesurer une enthalpie de réaction par calorimétrie – Mesurer la masse en eau d'un calorimètre			
Thèmes	Variation d'enthalpie d'une transformation isobare - Enthalpie de réaction - Capacité thermique			
Matériel sur la paillasse prof.	Solution de sulfate de Cuivre à 0,2 mol. L ⁻¹ Poudre de Zinc		Balance de précision 0,1 g Bidon de récupération de métaux lourds.	
Matériel sur les paillasses élèves	Erlenmeyer 250 mL Bécher 250 mL	Agitateur mag. et barreau Thermomètre numérique	Chronomètre Coupelle de pesée	Spatule
Sécurité & Déchets	Port de la blouse et des lunettes (le sulfate de cuivre est toxique) Récupération des solutions de métaux lourds dans le bidon adapté			

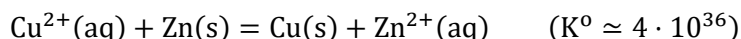
TABLE DES MATIERES

I - PARTIE THÉORIQUE	-----	1 -
I.1 - Enthalpie de réaction	-----	1 -
I.2 - Capacité du calorimètre (ou « masse en eau » du calorimètre)	-----	2 -
II - PARTIE EXPÉRIMENTALE	-----	2 -
II.1 - Estimation de la masse en eau du récipient	-----	2 -
II.2 - Mesure de l'enthalpie de réaction	-----	2 -

	Cu²⁺(aq)	Zn²⁺(aq)	H₂O(l)
Enthalpie de formation std. $\Delta_f H^\circ$	65,8 kJ. mol ⁻¹	-152,8 kJ. mol ⁻¹	-242 kJ. mol ⁻¹

	Cu(s)	Zn(s)	H₂O(l)
Masses molaires	63,54 g. mol ⁻¹	65,39 g. mol ⁻¹	18 g. mol ⁻¹
Capacités thermiques massiques	385 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹	318 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹	4185 J. K ⁻¹ . kg ⁻¹

L'objectif du TP est de mesurer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ de l'oxydation du zinc solide par les ions cuivre (II) en solution :



C'est une réaction en phase aqueuse, isobare, hétérogène^a, et très en faveur des produits (c'est-à-dire totale). Pour arriver à l'enthalpie de réaction, on utilisera des techniques de calorimétrie : en mesurant la température du système lors de la transformation, supposée adiabatique, on déterminera l'enthalpie de réaction.

I - PARTIE THÉORIQUE

I.1 - Enthalpie de réaction

Avec les approximations établies dans le cours, on rappelle que la variation d'enthalpie du système lors d'une réaction chimique **isobare** et **isotherme** est liée à l'enthalpie de réaction standard par la relation $\Delta H_{\text{reaction}} = Q_{\text{reçue}} = \xi_f \cdot \Delta_r H^\circ(T)$.

Si le système est calorifugé (donc non-isotherme), on sépare la réaction en deux étapes (l'une étant la réaction isotherme, et l'autre le chauffage des produits de réaction) :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{reaction}} + \Delta H_{\text{chauffage}}$$

- Établir le tableau d'avancement de la réaction pour déterminer l'avancement final ξ_f , puis les quantités de matière des composés présents à l'état final (les informations nécessaires sont indiquées dans la partie II. 2, et dans le tableau en haut de cette page).
- Exprimer la masse de zinc et de cuivre solides à l'état final, en fonction de ξ_f et de constantes.
- Exprimer les variations d'enthalpie $\Delta H_{\text{reaction}}$ et $\Delta H_{\text{chauffage}}$ dans le cas de la réaction entre les ions cuivre (II) et le zinc. On considérera que la solution aqueuse a la même capacité thermique massique c_{eau} que l'eau, et on notera c_{Cu} et c_{Zn} les capacités thermiques massiques des solides.
- Isoler de cette relation l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Que faut-il mesurer pour déterminer sa valeur ?

^a Une réaction hétérogène est une réaction dans laquelle interviennent plusieurs états physiques. Ici, un solide et un soluté.

I.2 – Capacité du calorimètre (ou « masse en eau » du calorimètre)

Tout ce qui a été établi ci-dessus est valable dans un calorimètre idéal, qui n'absorbe pas de chaleur. En réalité, la réaction chauffe les parois, ce qui implique qu'une partie de la chaleur n'est pas absorbée par les produits de réaction, mais par le récipient lui-même. Il faut alors prendre en compte la capacité thermique du calorimètre^b.

Pour mesurer la capacité thermique du calorimètre C_{calo} , on va utiliser la méthode des mélanges : dans le même récipient qui sera utilisé pour la réaction, on mélange une masse $m_{\text{e,amb}}$ d'eau à température ambiante T_{amb} , avec une masse $m_{\text{e,ch}}$ d'eau chaude à T_{ch} . En supposant le récipient adiabatique, la mesure de la température finale permet d'isoler la capacité thermique du calorimètre C_{calo} (via un bilan d'enthalpie à connaître, car il est au programme de PTSI) :

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} \quad \Rightarrow \quad 0 = c_e m_{\text{e,amb}}(T_f - T_{\text{amb}}) + c_e m_{\text{e,ch}}(T_f - T_{\text{ch}}) + C_{\text{calo}}(T_f - T_{\text{amb}})$$

$$\text{i. e.} \quad C_{\text{calo}} = -c_e \left(m_{\text{e,amb}} + \frac{m_{\text{e,ch}}(T_f - T_{\text{ch}})}{T_f - T_{\text{amb}}} \right)$$

L'expérience permettant de mesure C_{calo} se réalise dans la partie expérimentale, avant de manipuler les produits chimiques. On pensera à tenir compte de cette capacité thermique l'expression de $\Delta_r H^\circ$ établie à la question 3.

II – PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plutôt qu'un calorimètre, dont l'intérieur est difficile à agiter, on utilisera un simple erlenmeyer. La rapidité de la réaction devrait permettre de considérer la réaction adiabatique (on pourra vérifier cette approximation à la fin, à l'aide de la loi de transfert thermique du premier TP, si le temps le permet).

II.1 – Estimation de la masse en eau du récipient

Réaliser la mesure de la capacité thermique C_{calo} du calorimètre, en réfléchissant aux questions suivantes :

- Est-il nécessaire d'agiter le mélange ?
- Combien de temps attendre avant de relever la température ?
- Pourquoi faut-il prendre garde à ce que le volume total du mélange soit comparable au volume de solution qui sera utilisé pour la mesure de $\Delta_r H^\circ$?

II.2 – Mesure de l'enthalpie de réaction

On prélèvera une masse $m_{\text{sol}} = 200 \text{ g}$ de la solution de sulfate de cuivre et on la placera dans l'erlenmeyer. On agitera la solution, puis on attendra quelques instants que la température se stabilise à la température initiale T_0 . On introduira rapidement et en une seule fois $m_{\text{zn}} = 10 \text{ g}$ de poudre de zinc dans l'erlenmeyer.

Attention : si le goulot de l'erlenmeyer est mouillé, la poudre de zinc s'y accrochera, et ne tombera pas intégralement dans la solution. On ne connaîtra alors pas la masse de zinc introduite dans le milieu réactionnel.

Avant de débiter les manipulations, on réfléchira notamment aux questions suivantes :

- Pourquoi est-il nécessaire de bien agiter la solution ?
- Quelle sera l'allure de la variation de température une fois le zinc introduit ?
- Quelle(s) mesure(s) de température permettent de déterminer $\Delta_r H^\circ$ (dont l'expression a été établie à la question 4) ?
- Comment prendre en compte la capacité thermique du calorimètre ?

Réaliser l'expérience permettant de la mesure de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$

Attendus de présentation : Explications théoriques concernant la mesure de $\Delta_r H^\circ$ par calorimétrie ; principe de la méthode des mélanges et valeur de la capacité du calorimètre (l'erlenmeyer) ; schéma de l'expérience permettant la mesure de $\Delta_r H^\circ$; valeur obtenue. Réflexion sur l'approximation adiabatique : est-elle légitime ?

^b Souvent, pour des raisons historiques, on désigne cette capacité thermique du récipient par sa « masse en eau μ », c'est-à-dire la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre : $C_{\text{calo}} = \mu \cdot c_{\text{eau}}$.