

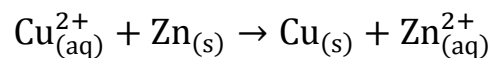


# TP n°13

## TP-cours

### Mesure d'une enthalpie standard de réaction

Le but de cette séance de TP est la détermination de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  de la réaction de réduction des ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  par le zinc :



On dispose pour cela d'un **calorimètre**, enceinte permettant de réaliser des réactions dans des conditions approximativement adiabatiques et isobares. Dans ces conditions, la chaleur produite par la réaction sert exclusivement à augmenter la température des réactifs, des produits, du solvant, de la cuve interne du calorimètre et de ses accessoires. Il est donc nécessaire de connaître les différentes capacités calorifiques, afin de relier les variations de température observées aux quantités de chaleur libérées.

#### I - Détermination de la capacité calorifique du calorimètre

- ❑ Dans un calorimètre vide, en équilibre thermique avec l'air ambiant, dont on notera soigneusement la température  $T_1$ , placer une olive d'agitation et un barreau de verre.
- ❑ Sur la paillasse commune, on dispose d'un récipient renfermant une grande quantité d'eau à une température voisine de  $45^\circ\text{C}$ , dans laquelle baigne un ensemble d'éprouvettes graduées de 250 mL. Remplir une éprouvette avec *environ*  $V_0 = 200$  mL d'eau (noter la valeur précise de  $V_0$ ) puis, tout en la maintenant dans le bain, mesurer la température  $T_2$  de l'eau chaude. La température doit être très stable.
- ❑ Verser rapidement l'eau chaude dans le calorimètre et y placer immédiatement le thermomètre (sortir le thermomètre de l'eau le moins longtemps possible !). Suivre alors l'évolution de la température pendant environ 5 minutes, en prenant une mesure toutes les trente secondes (au dixième de degré près si le thermomètre le permet). Agiter régulièrement avec le thermomètre pour maintenir une température homogène (*agiter doucement, le thermomètre est fragile !*).
- ❑ Vider le calorimètre, le rincer et le remplir immédiatement de la solution de sulfate de cuivre (voir partie II).

#### Compte-rendu :

- 1) Tracer la courbe  $T = f(t)$ . Cette courbe met en évidence le phénomène des pertes thermiques : déterminer la température finale expérimentale  $T_f$  par extrapolation linéaire.
- 2) En déduire la capacité calorifique  $C_{cal}$  du calorimètre. Une démonstration rigoureuse est exigée !
- 3) Discuter de la précision de cette détermination.

## II - Réalisation de la transformation chimique de réduction des ions cuivriques par le zinc

- ❑ Dans le calorimètre, placé sur un agitateur magnétique et équipé d'une olive d'agitation, introduire précisément  $V_0 = 200$  mL d'une solution de sulfate de cuivre à  $C_0 = 0,20$  mol·L<sup>-1</sup> prélevée au moyen d'une fiole jaugée. Placer le thermomètre et attendre l'équilibre thermique. Relever alors la température  $T_0$  de la solution.
- ❑ Peser  $m_0 = 5,0$  g de poudre de zinc et l'introduire dans le calorimètre en déclenchant le chronomètre. Agiter constamment la solution avec un barreau de verre, en complément de l'olive d'agitation, afin de limiter le dépôt de la poudre métallique dans le fond du calorimètre et sur les parois, et pour homogénéiser au mieux la température dans l'enceinte (*mais attention tout de même à ne pas casser le thermomètre !*). Relever la température toutes les trente secondes.
- ❑ La température doit nécessairement atteindre un maximum, et on suit l'évolution pendant environ 5 minutes après ce maximum (*une stabilité de la température révèle la bonne qualité du calorimètre et permet de déduire que les pertes thermiques sont négligeables, ou en tout cas compensées par la très faible chaleur libérée par la réaction, qui est à ce stade quasiment terminée*).

### Compte-rendu :

1) Tracer la courbe cinétique  $T = f(t)$ . Commenter. Y faire figurer les températures initiale  $T_0$  et finale  $T_f$ .

Remarques :

- Cette courbe pourrait être utilisée pour une étude cinétique de la réaction : détermination de l'ordre et de la constante de vitesse...
- Dans le cas où des pertes thermiques seraient notables (baisse sensible de la température après le maximum), il existe des méthodes d'extrapolation pour évaluer la température finale théorique. On ne les utilisera pas ici faute d'une précision suffisante des thermomètres dont on dispose.

2) On donne :  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_1^0 = 0,34$  V et  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_2^0 = -0,76$  V. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de réduction des ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  par le zinc. Conclure.

3) Déterminer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  de la réaction. Une démonstration rigoureuse est exigée !

4) Discuter de la précision de cette détermination.

5) On relève dans des tables de données chimiques les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$  des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivement  $-154,0$  et  $+64,8$  kJ·mol<sup>-1</sup>. En déduire l'enthalpie de la réaction et comparer avec la valeur expérimentale.

### Données :

Capacités calorifiques au voisinage de 298 K :

$$\text{Eau ou solution aqueuse : } C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}^0 = 75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Métaux : } C_{p_{\text{Cu}}}^0 = 24,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} ; C_{p_{\text{Zn}}}^0 = 25,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Masse molaire du zinc :  $M(\text{Zn}) = 65,4$  g·mol<sup>-1</sup>

Densité de l'eau entre 40 et 50°C : 0,99