



BLAISE PASCAL  
PT 2023-2024

## TP 3 – Thermodynamique

# Enthalpie de réaction

### Techniques et méthodes

- ▷ Mesure d'enthalpie de réaction par calorimétrie ;
- ▷ Mesure de la valeur en eau d'un calorimètre par méthode des mélanges ;
- ▷ Mesure de résistance thermique ;
- ▷ Estimation numérique d'un coefficient de proportionnalité.

### Matériel sur le bureau :

- ▷ Solution de sulfate de cuivre à  $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ▷ Poudre de zinc ;
- ▷ Quelques bouilloires avec un thermomètre ;
- ▷ Bidon de récupération des métaux lourds ;
- ▷ Savon pour lavage des mains en fin de TP.

### Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Un PC avec distribution Python ;
- ▷ Un erlen meyer de 250 mL ;
- ▷ Un bécher de 250 mL ;
- ▷ Une balance ;
- ▷ Un agitateur magnétique ;
- ▷ Une coupelle de pesée ;
- ▷ Une spatule ;
- ▷ Un thermomètre électronique et un support ;
- ▷ Un chronomètre.

### Sécurité :



- ▷ Blouse et lunettes de protection pendant toute la séance ;
- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération.

### Données numériques :

Capacités thermiques massiques :

- ▷ de l'eau liquide :  $c_{\text{eau}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;
- ▷ du cuivre solide :  $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;
- ▷ du zinc solide :  $c_{\text{Zn}} = 318 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

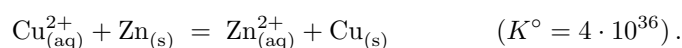
Enthalpies standard de formation :

- ▷  $\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) = 65,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- ▷  $\Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) = -152,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Masses molaires :

- ▷  $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- ▷  $M_{\text{Zn}} = 65,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'objectif du TP est de mesurer par « calorimétrie » l'enthalpie de la réaction d'oxydoréduction hétérogène entre le zinc solide et les ions cuivre (II),



Pour ce faire, on fera réagir une masse  $m_{\text{sol}} = 200 \text{ g}$  de solution de sulfate de cuivre de concentration  $C_0 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec une masse  $m_{\text{Zn}} = 10 \text{ g}$  de poudre de zinc en mesurant la température tout au long de la transformation.

Usuellement, une telle mesure se fait dans un calorimètre, c'est-à-dire une enceinte fermée rendue aussi calorifugée que possible. Toutefois, dans le cas présent, la transformation est hétérogène (phases solides et liquide) et exige une bonne agitation pour avoir lieu correctement. La difficulté d'agiter convenablement le contenu d'un calorimètre fait que nous réaliserons la réaction dans un simple erlen meyer, qui n'a rien de calorifugé, mais avec lequel on peut utiliser un agitateur magnétique. En contre-partie, il sera nécessaire de quantifier l'effet des pertes thermiques sur le résultat de la mesure.

## I - Masse équivalente en eau de l'eren meyer

Lors de la réaction, une partie de l'énergie libérée dans le milieu réactionnel va être cédée à l'eren meyer, qui va voir sa température augmenter proportionnellement à sa capacité thermique. Il est donc nécessaire d'estimer sa capacité thermique, ce que nous ferons sous forme d'une masse équivalente en eau conformément aux habitudes en calorimétrie : par définition,

$$C_{\text{eren}} = \mu c_{\text{eau}}.$$

On utilisera pour cela la méthode dite des mélanges, en négligeant les transferts thermiques avec l'extérieur.

### Document 1 : Méthode des mélanges

La méthode des mélanges permet d'estimer la masse équivalente en eau d'un calorimètre dans des conditions correspondant à celles qui seront mises en œuvre dans l'expérience ultérieure ... et qu'il faut donc avoir anticipé. Il s'agit simplement de mélanger dans le calorimètre deux masses égales d'eau chaude et d'eau à température ambiante, puis de mesurer la température finale dès qu'elle se stabilise. Les deux masses d'eau doivent être égales à environ la moitié de la masse totale d'eau qui sera utilisée dans l'expérience future, et la moyenne des deux températures doit être égale à la température ciblée dans l'expérience future. Les masses et les températures n'ont pas besoin d'avoir rigoureusement ces valeurs, en revanche elles doivent être mesurées précisément. Pour des questions d'homogénéisation, commencer par verser l'eau froide.



Pourquoi choisir les masses versées comme étant la moitié de la masse de solution qui sera utilisée ? la moyenne des températures comme étant la température visée ?

L'idée est de se placer au plus près des conditions expérimentales afin que les échanges thermiques avec l'extérieur soient analogues : mouiller la même hauteur dans l'eren meyer, afin que la surface d'échange soit comparable, et avec le même écart de température avec l'extérieur.

Espace 1

✎ Procéder à un bilan enthalpique pour exprimer la masse équivalente en eau  $\mu$  en fonction des différentes masses et températures.

Bilan enthalpique :

$$\Delta H = 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P transf}}}{m_{\text{ch}} c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{ch}})} + m_{\text{fr}} c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{fr}}) + \mu c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{fr}})$$

et en isolant on obtient

$$\mu = \frac{m_{\text{ch}} (T_{\text{ch}} - T_F)}{(T_F - T_{\text{fr}})} - m_{\text{fr}}.$$

Espace 2



Relever les différentes masses et températures, puis en déduire la valeur numérique de  $\mu$ . Je rappelle que les masses n'ont pas besoin d'être exactement égales à 100 g, en revanche il est nécessaire de les mesurer précisément.

$$\begin{cases} m_{\text{fr}} = 104 \text{ g} \\ T_{\text{fr}} = 21,3 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases} \quad \begin{cases} m_{\text{ch}} = 106,8 \text{ g} \\ T_{\text{ch}} = 47,1 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases} \quad T_F = 33,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

✎ Conclusion :  $\mu = 13 \text{ g}$  trouvés en préparation

## II - Enthalpie de réaction : modèle adiabatique



Pour commencer, supposons la transformation chimique suffisamment rapide pour pouvoir négliger les échanges thermiques avec l'air environnant. Cette hypothèse sera vérifiée quantitativement en fin de TP.

### II.A - Étude théorique

✎ Quantité de matière introduite en zinc métallique :

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = 0,15 \text{ mol} \quad (\text{valeur théorique})$$

Quantité de matière introduite en ions cuivre :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = C_0 \frac{m_{\text{sol}}}{\rho_{\text{eau}}} = 0,04 \text{ mol} \quad (\text{valeur théorique})$$

↪ conclusion : avancement final de la réaction

$$\xi_F \underset{\substack{\uparrow \\ \text{totale}}}{=} \xi_{\text{max}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,04 \text{ mol}.$$

✎ Enthalpie standard de réaction en fonction de la température en fin de réaction (pertes thermiques négligées) :

Bilan d'enthalpie :


$$\Delta H = 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{\xi_{\text{max}}} \Delta_r H^\circ + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{m_{\text{Zn},F} c_{\text{Zn}}} (T_F - T_I) + m_{\text{Cu},F} c_{\text{Cu}} (T_F - T_I) + (m_{\text{sol}} + \mu) c_{\text{eau}} (T_F - T_I)$$

et en isolant il vient

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(m_{\text{Zn},I} - \xi_{\text{max}} M_{\text{Zn}}) c_{\text{Zn}} + \xi_{\text{max}} M_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} + (m_{\text{sol}} + \mu) c_{\text{eau}}}{\xi_{\text{max}}} (T_F - T_I) = \frac{C_{\text{tot}} (T_F - T_I)}{\xi_{\text{max}}}.$$


Espace 3

## II.B - Mise en œuvre expérimentale

 **Attention !** Pour pouvoir estimer les pertes thermiques dans la suite du TP, il est nécessaire de mesurer la température sur une durée bien plus longue que celle permettant d'atteindre la température maximale.

### Document 2 : Protocole expérimental

- ▷ Prélever une masse  $m_{\text{sol}} = 200 \text{ g}$  de la solution de sulfate de cuivre et la placer dans l'eren meyer. Attendre quelques instants que la température se stabilise et mesurer la température initiale  $T_0$ .
- ▷ Introduire  $m_{\text{Zn}} = 10 \text{ g}$  de poudre de zinc dans l'eren meyer. Agiter vivement. Procéder éventuellement à une double pesée pour estimer la masse réellement introduite.
- ▷ Repérer la température maximale atteinte  $T_{\text{max}}$  et l'instant auquel elle est atteinte.
- ▷ Pour pouvoir estimer les pertes thermiques, une fois la température stabiliser, relancer le chronomètre et relever la température toutes les cinq minutes pendant une heure. Stocker les résultats dans le tableau numpy dédié du fichier Capytale.

 Températures :


$$T_0 =$$

$$T_{\text{max}} =$$

 Enthalpie standard de réaction :

en approximant  $T_F = T_{\text{max}}$  je trouve en préparation  $\Delta_r H^\circ = -232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mais la valeur peut être fortement faussée si toute la poudre de zinc s'agglomère et ne réagit pas (autre valeur à  $-175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Espace 4

 Comparaison à la valeur tabulée :

Avec la loi de Hess,  $\Delta_r H_{\text{tab}}^\circ = -218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , je trouve un peu plus que la valeur tabulée : peut être une sur-estimation de la masse en eau du calorimètre ?

Espace 5

## III - Estimation des pertes thermiques



On note  $R_{\text{th}}$  la résistance thermique effective décrivant les pertes thermiques de l'eren meyer<sup>1</sup>. Établir la loi d'évolution théorique de la température au cours du temps une fois la transformation chimique terminée (on prendra donc comme instant initial celui auquel la température maximale est atteinte).

On procède à un bilan d'enthalpie instantané, en utilisant la résistance thermique  $R_{\text{th}}$  pour exprimer la puissance thermique cédée par la solution :

$$\frac{dH}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} - \frac{1}{R_{\text{th}}} (T - T_0) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} C_{\text{tot}} \frac{dT}{dt}$$

soit mis sous forme canonique

$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{R_{\text{th}} C_{\text{tot}}} T = \frac{1}{R_{\text{th}} C_{\text{tot}}} T_0$$

ce qui se résout en

$$T = T_0 + A e^{-t/\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = R_{\text{th}} C_{\text{tot}}$$

Condition initiale :

$$T(t=0) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CI}}}{=} T_{\text{max}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{expr}}}{=} T_0 + A \quad \text{d'où} \quad A = T_{\text{max}} - T_0$$

Conclusion :

$$T(t) = T_0 + (T_{\text{max}} - T_0) e^{-t/\tau}$$

1. Attention, cette résistance thermique effective n'est pas seulement due à la conduction au travers de la paroi en verre telle que nous l'établirons dans le cours sur la conduction thermique, mais inclut aussi des phénomènes conducto-convectifs avec la solution, l'air, le contact thermique avec l'agitateur, etc.

Espace 6

✎ Compte de l'allure de la courbe d'évolution de la température obtenue, proposer une simplification de cette expression.

La température décroît très lentement, si bien qu'on ne dispose que du début de la courbe :  $t \ll \tau$ . On peut donc faire un DL de l'exponentielle,

$$T = T_0 + (T_{\max} - T_0) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \quad \text{soit} \quad \boxed{T = T_{\max} - \frac{T_{\max} - T_0}{R_{\text{th}} C_{\text{tot}}} t.}$$

Espace 7

✎ En déduire une estimation de  $R_{\text{th}}$ .

L'idée est de raisonner sur le coefficient directeur de la droite, en procédant à une réécriture de la relation ci-dessus pour isoler  $R_{\text{th}}$ , puis en calculant une moyenne :

$$R_{\text{th}} = \left\langle \frac{T_{\max} - T_0}{T_{\max} - T(t)} \frac{t}{C_{\text{tot}}} \right\rangle$$

En préparation je trouve  $R_{\text{th}} = 9,8 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ .

Espace 8

✎ Estimer de manière simple l'ordre de grandeur du transfert thermique  $Q_{\text{ext}}$  cédé à l'environnement pendant la durée  $\Delta t$  nécessaire pour que la transformation chimique ait lieu.

Par définition du flux thermique,

$$Q_{\text{ext}} = \int_0^{\Delta t} \Phi_{\text{th}}(t) dt = \frac{1}{R_{\text{th}}} \int_0^{\Delta t} (T(t) - T_0) dt$$

Pour faire simple, on peut l'approximer par un triangle.

Espace 9

✎ Reprendre l'estimation de  $\Delta_r H^\circ$  en tenant compte de  $Q_{\text{ext}}$ . Conclure sur l'influence des pertes thermiques sur la mesure.

Le bilan d'enthalpie s'écrit désormais

$$\Delta H \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -Q_{\text{ext}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ + C_{\text{tot}}(T_{\text{max}} - T_0)$$

et en isolant il vient

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{C_{\text{tot}}(T_{\text{max}} - T_0) + Q_{\text{ext}}}{\xi_{\text{max}}}$$

et on peut constater que les pertes thermiques influent très peu sur le résultat : en pratique, même si l'erlen meyer n'est pas calorifugé, la transformation chimique reste suffisamment rapide pour pouvoir la considérer comme adiabatique en bonne approximation.

Espace 10

### Fin de TP :



- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération ;
- ▷ Se laver les mains à l'eau et au savon.