

Première partie : phénomène de dissolution

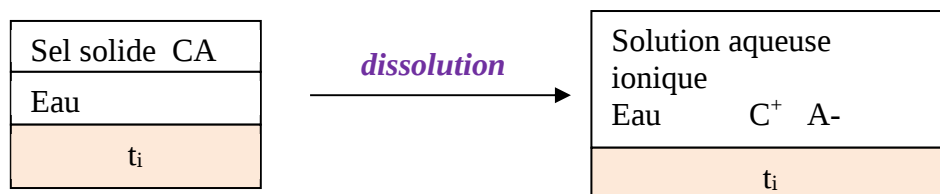
1- Résultats expérimentaux : quelques exemples de valeurs

	NaCl	NH ₄ NO ₃	NH ₄ NO ₃	NaOH	CH ₃ COONa
M	58,5 g mol ⁻¹	80 g mol ⁻¹	80 g mol ⁻¹	40 g mol ⁻¹	82 g mol ⁻¹
m	5g	5g	10g	5g	5g
n (mol)	0,085	0,062	0,124	0,125	0,061
t_i (°C)/ t_f(°C)	21,1 / 20,4	21,2 / 11,4			20,8 / 20,8
t_i (°C)/ t_f(°C)	21 / 20	21,5 / 11,1	21,0 / 9,9	21,0 / 53	21,1 / 17,7
t_i (°C)/ t_f(°C)	21 / 20,4	21,0 / 10,5	21,0 / 6,3	20,9 / 49,5	21,1 / 19,9
t_i (°C)/ t_f(°C)	21 / 20,9	21 / 12,3	21,0 / 6,6	21,0 / 61,8	21 / 21,8
t_i (°C)/ t_f(°C)	21,4 / 22	21,4 / 13,8		21,4 / 53,0	
t_i (°C)/ t_f(°C)	20,7 / 22,7	20,8 / 14,7	20,7 / 6,7	20,7 / 54,9	20,6 / 19,9
t_i (°C)/ t_f(°C)	20,5 / 19,7	20,5 / 8,3	20,5 / 8,7	20,5 / 54,4	20,5 / 18,5
t_i (°C)/ t_f(°C)	20,4 / 20,9	21,5 / 12,5	21,7 / 7,1	20,4 / 59,6	22 / 17,6
t_i (°C)/ t_f(°C)	21,4 / 22,4	21,4 / 16,7	20,7 / 7,1	20,7 / 49,5	20,7 / 20,5
t_i (°C)/ t_f(°C)	21,4 / 21,0	21,4 / 11,7	21,4 / 7,8	21,4 / 55,6	21,4 / 18,3

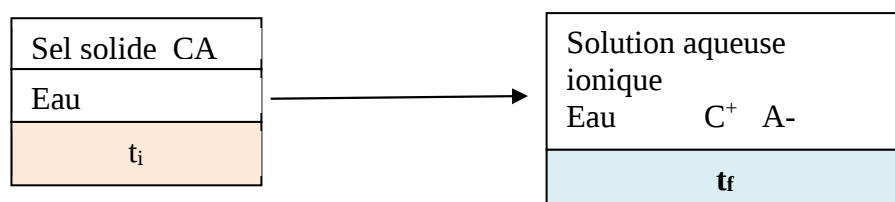
Analyse des résultats : comportement différent selon les solides , les trois cas possibles sont observés :

1 ^{er} cas	2 ^{ème} cas	3 ^{ème} cas
t_f < t_i	t_f > t_i	t_f ≈ t_i
Espèce : NH ₄ NO ₃ CH ₃ COONa	Espèce : NaOH	Espèces : NaCl

2. La mise en solution d'un solide ou dissolution à la température t_i peut être modélisée par la transformation suivante :



L'expérience réalisée correspond à la transformation :



Cette transformation peut être décomposée en deux étapes :

- ① dissolution à la température t_i
- ② variation de température de la solution de t_i à t_f

En supposant la transformation isobare et adiabatique , on a d'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta H = Q = 0$

► L'hypothèse « adiabatique » est raisonnable à condition d'opérer vite , de relever la température rapidement après l'introduction du solide dans l'eau .

Et H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , ainsi en utilisant la décomposition proposée ci-dessus , on peut exprimer ΔH selon

$\Delta H = \Delta H_{\text{dissolution}} + C_m (t_f - t_i)$ en notant C la capacité thermique isobare massique de la solution et m sa masse

$\Delta H = 0$ conduit alors à

$t_f > t_i \Rightarrow \Delta H_{\text{dissolution}} < 0$: la dissolution est exothermique
 $t_f < t_i \Rightarrow \Delta H_{\text{dissolution}} > 0$: la dissolution est endothermique

Conclusion :

NaCl	NH₄NO₃	NaOH	CH₃COONa
$t_f \approx t_i$	$t_f < t_i$	$t_f > t_i$	$t_f < t_i$
Dissolution Athermique	Dissolution Fortement endothermique	Dissolution Fortement Exothermique	Dissolution Faiblement endothermique

3. En reprenant les résultats relatifs au nitrate d'ammonium ;

NH ₄ NO ₃		NH ₄ NO ₃	
80 g mol ⁻¹		80 g mol ⁻¹	
5g		10g	
0,062		0,124	
21,2 / 11,4	$\Delta t_5 = 9,8$		
21,5 / 11,1	$\Delta t_5 = 10,4$	21,0 / 9,9	$\Delta t_{10} = 11,1$
21,0 / 10,5	$\Delta t_5 = 10,5$	21,0 / 6,3	$\Delta t_{10} = 14,7$
21 / 12,3	$\Delta t_5 = 8,7$	21,0 / 6,6	$\Delta t_{10} = 14,4$
21,4 / 13,8	$\Delta t_5 = 7,6$		
20,8 / 14,7	$\Delta t_5 = 6,1$	20,7 / 6,7	$\Delta t_{10} = 14$
20,5 / 8,3	$\Delta t_5 = 12,2$	20,5 / 8,7	$\Delta t_{10} = 11,8$
21,5 / 12,5	$\Delta t_5 = 9$	21,7 / 7,1	$\Delta t_{10} = 14,6$
21,4 / 16,7	$\Delta t_5 = 4,7$	20,7 / 7,1	$\Delta t_{10} = 13,6$
21,4 / 11,7	$\Delta t_5 = 9,7$	21,4 / 7,8	$\Delta t_{10} = 13,6$

Il apparaît que $\Delta t_{10} \neq 2 \Delta t_5$: la différence de température n'est pas proportionnelle à la quantité de matière de nitrate d'ammonium .

Il apparaît également une grande disparité des valeurs de températures relevées , ce qui renvoie à l'aspect expérimental .

Pour pouvoir être traitées et comparées les valeurs de température doivent être relevées pour chacune des expériences dans les mêmes conditions : il fallait procéder assez rapidement , s'assurer que la dissolution était bien effective mais ne pas attendre trop longtemps avant de relever la température .

(on peut observer d'ailleurs que quelle que soit le solide , la température de la solution continue à évoluer et finit par être identique pour toutes les solutions)

4. Interprétation à l'échelle microscopique

◆ **Rappel préliminaire** : un sel est par définition un composé ionique soluble en toutes proportions dans l'eau et totalement dissocié en ses ions constitutifs .

Un solide ionique est constitué de cation (C^{P+}) et d'anions (A^{n-}) dans des proportions qui permettent d'assurer la neutralité électrique .

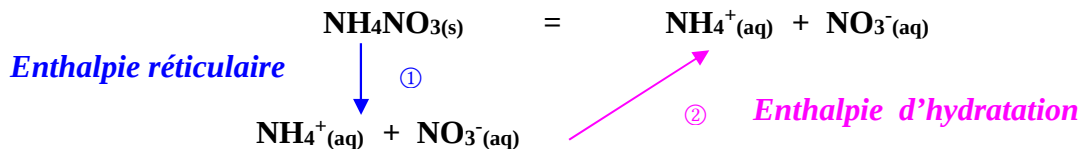
Dans la suite on utilise la notation générale CA pour un solide .

1. En prenant l'exemple du nitrate d'ammonium , la dissolution peut être modélisée par la réaction d'équation bilan



Cette réaction est quantitative .

Par ailleurs , elle peut être décomposée selon :



D'après la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{ret}} H^\circ + \Delta_{\text{hyd}} H^\circ$ ou $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_{\text{ret}} H^\circ$

Au cours de l'étape ① , le cristal ionique est détruit , ce qui suppose la destruction des interactions (ioniques) qui assuraient la cohésion du cristal .

Au cours de l'étape ② , il se développe de nouvelles interactions entre les ions et l'eau .

Selon l'énergie mise en jeu lors des diverses interactions , on comprend que la dissolution peut être globalement endo , exo ou athermique .

Plus précisément , la dislocation d'un soluté ionique (de même que l'ionisation d'un soluté moléculaire, ou la dispersion) sont endothermiques car ces étapes sont destructrices d'interactions : rupture de liaisons covalentes, destruction d'interactions électrostatiques, rupture de liaisons hydrogène...

En revanche, l'hydratation des ions est exothermique car c'est une étape créatrice d'interactions entre les entités provenant du soluté et les molécules d'eau. Le bilan énergétique de ces différentes étapes conduit selon les cas à un processus exothermique, endothermique ou athermique.

Deuxième partie : Détermination de l'enthalpie standard de formation du sel NH_4NO_3

Détermination de l'enthalpie standard de formation du sel NH_4NO_3		
Question 6 . Analyse des protocoles : <i>On peut critiquer ou expliquer l'apparente contradiction : « masse précise et masse de l'ordre de » Pour la détermination de $\Delta_r H^\circ_3$, l'utilisation d'une éprouvette graduée pour peser l'eau ne se justifie pas A la lumière de ce qui précède on peut ajouter de travailler rapidement (conditions adiabatiques) Pour la détermination de $\Delta_r H^\circ_4$, s'interroger sur la détermination de T_5 et T_6 : pourquoi T_5 n'est pas mesurée directement dans la fiole comme T_6 ?</i>	$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 10,0 \text{ g}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$ (éprouvette graduée) $T_3 = 22,8^\circ\text{C}$ $T_4 = 19,1^\circ\text{C}$	
	$T_5 = 21,3^\circ\text{C}$ $T_6 = 21,6^\circ\text{C}$ $T_7 = 27,6^\circ\text{C}$	
Question 7 . Préviation du caractère endo ou exothermique de la réaction (R3) On OBSERVE une diminution de la température $T_4 < T_3$: la réaction de dissolution est endothermique.		

Question 8 . Détermination de $\Delta_r H_3^\circ$

On peut modéliser le système comme la réunion de deux sous systèmes : le vase intérieur du calorimètre et la solution contenue dans le calorimètre .

Etat initial		→	Etat initial	
NH ₄ NO ₃ solide + eau	P de la salle		Solution	P de la salle
T ₃	ξ _{ini} = 0		T ₄	ξ _f
Calorimètre	P de la salle		Calorimètre	P de la salle
	T ₃		T ₄	

Hypothèses : transformation isobare , adiabatique

on ajoute que la réaction de dissolution est totale , soit $\xi_f = n (\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ solide})$; on pose $n = n (\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ solide})$

Pour le sous système correspondant à la solution contenue dans le calorimètre , on utilise le « chemin » suivant :

Etat initial		Etat initial
NH ₄ NO ₃ solide + eau		Solution
P de la salle		P de la salle
T ₃ ξ _{ini} = 0	→	T ₄ ξ _f

Alors , en supposant les parois du calorimètre parfaitement adiabatiques :

$$n \Delta_r H_3^\circ = - m C_P^\circ (T_4 - T_3) - C_{\text{cal}} (T_4 - T_3)$$

avec m = masse totale de la solution que l'on assimile à $m_{\text{solide}} + m_{\text{eau}} = 110,0 \text{ g}$

A.N. $n = 10,0 / 80,04 = 0,125 \text{ mole}$

$$\Delta_r H_3^\circ = 14,59 \text{ kJmol}^{-1}$$

Détermination de $\Delta_r H_4^\circ$

En adoptant une démarche analogue ,

$$n' \Delta_r H_4^\circ = - m C_P^\circ (T_7 - T_5) - C_{\text{cal}} (T_7 - T_5)$$

avec $n' = 1 * 100.10^{-3} = 0,1 \text{ mol}$ et m = masse totale de la solution assimilée à de l'eau = 200 g

$$\Delta_r H_4^\circ = -53,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

Question9 . Détermination de $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)})$

En appliquant la règle de Hess , on obtient $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_4^\circ - \Delta_r H_3^\circ$

Par ailleurs , on a aussi $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3) - \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ (\text{HNO}_3)$

$$\Delta_r H_2^\circ = -53,8 - 14,59 = - 68,39 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3) + 287,7$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3) = - 351,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

Remarque : la valeur tabulée est de $- 365,1 \text{ kJmol}^{-1}$.

Conclusion , commentaires

- On pourra regretter l'absence de calculs d'incertitudes sur les valeurs déterminées ...
 - Ce TP a monté la difficulté des mesures calorimétriques et la nécessité de manipuler avec précaution
 - Ce TP voulait illustrer la notion de modélisation , notion fondamentale pour le scientifique . Pour cela , il était impératif de commencer par définir (délimiter) le système thermodynamique étudié .
-

▪ Enfin , deux des compétences évaluées sur un compte rendu de TP sont « valider » et « communiquer »je vous invite à relire l'item correspondant (reproduits ci-dessous) puis à relire votre compte rendu

Valider :

- exploiter des observations, des mesures en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes
- confronter un modèle à des résultats expérimentaux
- confirmer ou infirmer une hypothèse, une information
- analyser les résultats de manière critique
- proposer des améliorations de la démarche ou du modèle

Communiquer :

- à l'écrit comme à l'oral :
 - o présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible
 - o utiliser un vocabulaire scientifique adapté
 - o s'appuyer sur des schémas, des graphes
- faire preuve d'écoute, confronter son point de vue