

Capacités expérimentales de la séance

↳ Calorimétrie

Déterminer une enthalpie standard de réaction .

↳ Analyser / Raisonner –

- Formuler des hypothèses . / Choisir, concevoir, justifier un protocole, un dispositif expérimental, un modèle ou des lois physiques.

Identifier les idées essentielles d'un document et leurs articulations.

↳ Réaliser

- Mettre en oeuvre les étapes d'une démarche, un protocole, un modèle.

- Extraire une information d'un texte, d'un graphe, d'un tableau, d'un schéma, d'une photo.

↳ Valider

- Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux, à des données figurant dans un document, à ses connaissances.

- 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

Première partie : Dissolution des sels dans l'eau

1- Résultats expérimentaux

► **La principale question à se poser est celle du moment où la température est relevée** , cette température étant celle de la solution contenue dans l'erenmeyer .

On peut dans un premier temps vouloir attendre que la température se stabilise ...mais l'expérience montre que c'est difficile . De plus si on attend suffisamment longtemps , apres avoir observé une variation par rapport à la température $t_{initiale}$ (température de l'eau) , la température tend à retrouver cette valeur initiale et ce n'est pas la valeur t_{finale} qui a de l'intérêt .

Pour que la température t_{finale} ait un sens , il faut relever la température aux premiers instants où la dissolution du solide est totale

► 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
$t_f < t_i$	$t_f > t_i$	$t_f \approx t_i$
Espèce : NH_4NO_3 CH_3COONa	Espèce : NaOH	Espèces : NaCl
Endothermique	Exothermique	athermique

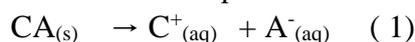
Q1. Si $t_{\text{finale}} > t_{\text{initiale}}$, la dissolution a libéré de la chaleur : elle est exothermique
Si $t_{\text{finale}} < t_{\text{initiale}}$, la dissolution a absorbé de la chaleur : elle est endothermique

Si la conclusion est sans appel pour le nitrate d'ammonium et la soude (variation importante de température) , il n'en est pas de même pour l'acétate de sodium ou le chlorure de sodium : la variation de température est trop faible pour être significative .

Il apparaît par ailleurs que dans le cas de l'acétate de sodium , certains des binômes observé $t_{\text{finale}} > t_{\text{initiale}}$

Pour les différentes expériences réalisées , le système considéré est constitué des espèces chimiques $\text{CA}_{(s)}$, H_2O , $\text{C}^+_{(aq)}$ + $\text{A}^-_{(aq)}$ et est délimité par les parois de l'erenmeyer .

Il s'agit d'un système chimique siège de la réaction de dissolution dont l'équation bilan peut s'écrire en notant C^+ le cation et A^- l'anion formant le solide ionique :



Dans tous les cas considérés , le système final obtenu est un liquide homogène , ce qui permet de conclure que la dissolution est totale .

En supposant la chaleur de réaction associée à la réaction (1) n'est pas transférée vers l'extérieur du système , on peut conclure que

-si $t_{\text{finale}} > t_{\text{initiale}}$, la réaction (1) a libéré de la chaleur : la dissolution est exothermique

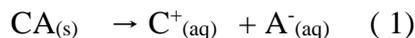
-si $t_{\text{finale}} < t_{\text{initiale}}$, la réaction (1) a absorbé de la chaleur : la dissolution est endothermique

Q2. Il s'agit ici de proposer une modélisation permettant d'interpréter les résultats expérimentaux :

La première étape incontournable doit être la définition du système étudié et de la transformation envisagée .

1- Définition du système

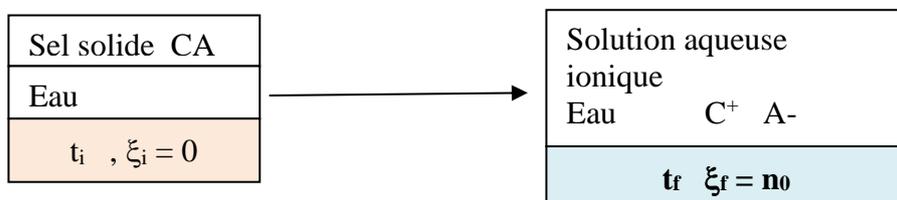
Système = contenu de l'erenmeyer (les parois de l'erenmeyer délimitent le système, et le sépare du milieu extérieur). Il s'agit d'un **système chimique**, siège de la réaction de dissolution dont l'équation bilan peut s'écrire en notant C^+ le cation et A^- l'anion formant le solide ionique :



Il est constitué des espèces chimiques $CA_{(s)}$, H_2O , $C^+_{(aq)}$, $A^-_{(aq)}$

2- Transformation étudiée

Pour le système chimique décrit ci-dessus, en notant ξ l'avancement de la réaction de dissolution (1), l'expérience réalisée est une transformation qui peut être décrite selon



n_0 : quantité de matière du sel et réaction de dissolution **supposée totale en accord avec les observations** :

3- Expression de Δt

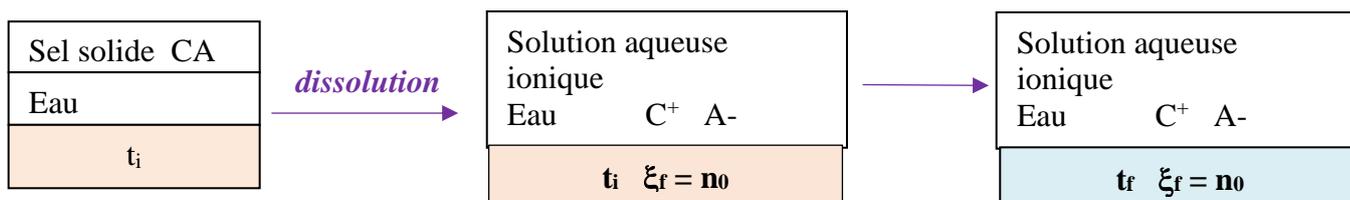
Hypothèse 1 : transformation monobare (Pression de la salle identique pour l'état initial et état final)

Hypothèse 2 : Si on a pris soin de relever la température finale « aux premiers instants » après la dissolution totale, on peut considérer que le système n'a pas eu le temps de procéder à des échanges thermiques avec l'extérieur. Ce qui revient à considérer **la transformation adiabatique $Q = 0$**

Alors d'après le premier principe de la thermodynamique $\Delta H = Q$ et $\Delta H = 0$

H étant une fonction, sa variation est indépendante du chemin suivi ; on considère la décomposition suivante :

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



On peut alors exprimer ΔH selon

$$\Delta H = \Delta H_{\text{①}} + \Delta H_{\text{②}}$$

Et par ailleurs (résultat du cours à connaître) $\Delta H_{\text{①}} = n_0 \Delta_{\text{diss}} H^\circ$

Expression de $\Delta H_{\text{②}}$:

En toute rigueur $\Delta H_2 = \int \sum n_i C_{pi} dt = \sum n_i C_{pi} (t_f - t_i)$ et

$$\sum n_i C_{pi} = n_{\text{eau}} C_p(\text{eau}) + n_0 C_p(C^+) + n_0 C_p(A^-)$$

Cependant l'eau est en large excès par rapport aux ions, d'où ma troisième hypothèse

Hypothèse 3 : on assimile la capacité thermique de la solution ionique obtenue à celle de l'eau.

Si C_{Pm} désigne la capacité thermique massique à pression constante de l'eau ($C_{Pm} = 4,18 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

$$\Delta H_{\text{②}} \approx m C_p (t_f - t_i) \text{ avec } m: \text{ masse de la solution}$$

$$\Delta H = 0 \text{ équivaut alors à } t_f - t_i = -\frac{n_0 \Delta_{diss} H^\circ}{m C_P}$$

A ce niveau reste à préciser la valeur que l'on va prendre pour m

Il n'est pas tout à fait exact de prendre $m = m_{\text{eau}}$ ($\approx 20\text{g}$), on a plutôt $\underline{m = m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}}$ et ce d'autant plus que l'on ne peut pas négliger 5 ou 10 g devant 20 g ...

Cette expression est bien cohérente avec les conclusion d'ela question Q1.

NaCl	NH ₄ NO ₃	NaOH	CH ₃ COONa
$t_f \approx t_i$	$t_f < t_i$	$t_f > t_i$	$t_f < t_i$
Dissolution Athermique $\Delta_{diss} H^\circ \approx 0$	Dissolution Fortement endothermique $\Delta_{diss} H^\circ > 0$	Dissolution Fortement Exothermique $\Delta_{diss} H^\circ < 0$	Dissolution Faiblement endothermique $\Delta_{diss} H^\circ > 0$

Critique de la modélisation proposée :

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

Cas du nitrate d'ammonium :

NH ₄ NO ₃		NH ₄ NO ₃	
80 gmol ⁻¹		80 gmol ⁻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 apparait 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 apparait également une grande disparité des valeurs de températures relevées, ce qui renvoie à l'aspect expérimental.

Correlation avec le modèle proposé

Si on a choisi : $m = m_{\text{eau}}$ $t_f - t_i = -\frac{n_0 \Delta_{diss} H^\circ}{m_{\text{eau}} C_P}$ $t_f - t_i$ est proportionnelle à $n_0 \dots$

Si on a choisi $\underline{m = m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}}$ $t_f - t_i = -\frac{n_0 \Delta_{diss} H^\circ}{(m_{\text{eau}} + n_0 M) C_P}$: $t_f - t_i$ n'est pas proportionnelle à $n_0 \dots$

Il semble donc que la deuxième expression est plus compatible avec l'expérience.

Q3. Le caractère fortement endothermique de la dissolution du nitrate d'ammonium est tout à fait en accord avec son utilisation dans une poche de froid .

Par contre , pour l'acétate de sodium , son utilisation dans les bouillottes chimiques supposerait que la dissolution soit fortement exothermique , ce qui n'est pas le cas ...

Ceci n'est correct qu'à condition que la dissolution dans l'eau de l'acétate de sodium dans l'eau soit le seul phénomène à se produire : ce n'est pas exact

Ces chauffeuses sont constituées d'une enveloppe plastique dans laquelle on trouve de l'acétate de sodium trihydraté et une pièce métallique fine en forme de lentille qui peut être tordue de manière réversible. La chauffeuse est initialement mise dans de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'ensemble de l'acétate de sodium trihydraté initialement solide soit transformé en liquide. La chauffeuse est alors sortie hors de l'eau bouillante et laissée à refroidir à température ambiante. L'acétate de sodium trihydraté reste alors liquide. La formation d'acétate de sodium trihydraté solide n'est obtenue que lorsque la pièce métallique est déformée. Cette solidification est associée à un échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur (transfert thermique).

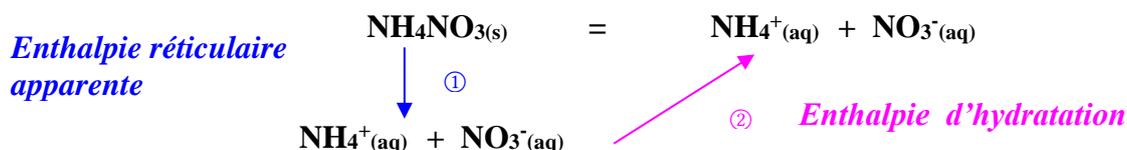
Cf expérience .

Températures mesurées pour la poche de froid 4,2 °C et 2,4 °C

Q4. En prenant l'exemple du nitrate d'ammonium , la dissolution peut être modélisée par la réaction d'équation bilan



Elle peut être décomposée selon :



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

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 .

A ce niveau l'eau intervient par son **pouvoir dissociant** , c'est-à-dire par sa permittivité relative $\epsilon_r = 80$

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

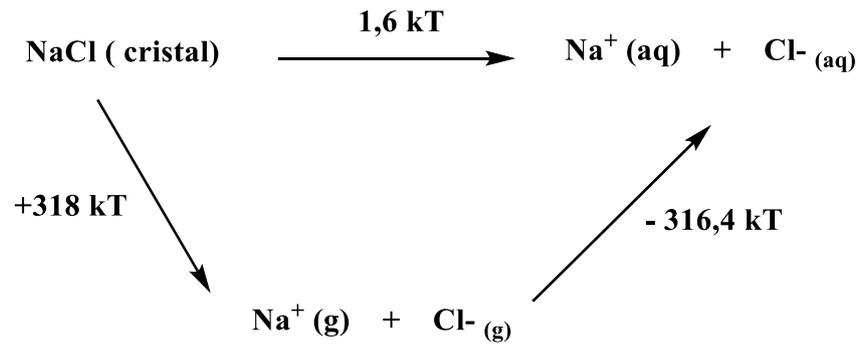
A ce niveau l'eau intervient par son **pouvoir solvatant** , c'est-à-dire par la formation **d'une couche de solvatation** autour des ions liée aux **interactions ion -dipôle** qui se développent entre l'ion et la molécule d'eau polaire .

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

Plus généralement , 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.

Exemple de NaCl :



Liaisons intermoléculaires ; A. Gerschel , InterEditions /CNRS Edition

Q5 On observe bien uen diminution de température mais on n' a pas atteint – 10°C

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	
<p>Q6 . Analyse des protocoles :</p> <p><i>On peut critiquer ou expliquer l'apparente contradiction : « masse précise et masse de l'ordre de »</i></p> <p><i>Pour la détermination de $\Delta_r H^\circ_3$, l'utilisation d'une éprouvette graduée pour peser l'eau ne se justifie pas</i></p> <p><i>A la lumière de ce qui précède on peut ajouter de travailler rapidement (conditions adiabatiques)</i></p> <p><i>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></p>	<p>$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 10,01 \text{ g}$</p> <p>$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}$ (éprouvette graduée)</p> <p>$T_3 = 22,8^\circ\text{C}$</p> <p>$T_4 = 19,1^\circ\text{C}$</p>
	<p>$T_5 = 21,3^\circ\text{C}$</p> <p>$T_6 = 21,6^\circ\text{C}$</p> <p>$T_7 = 27,6^\circ\text{C}$</p>

Q7. Détermination de $\Delta_r H_3^\circ$

La démarche reste analogue à celle de la première partie Et la première question à se poser est toujours celle du système .

La notice du calorimètre précise :

Le calorimètre est constitué

- d'un vase en verre double paroi brillantée *sous vide d'air*, recouvert d'une enveloppe extérieure en plastique

- d'un vase de protection intérieure en plastique.

La solution est réalisée dans le vase intérieur et ce sont les parois externes du vase extérieur qui empêchent tout transfert thermique avec l'extérieur .

Le système à considérer est celui délimité par le vase extérieur :

en conclusion le système à considérer doit comprendre le vase intérieur du calorimètre dans lequel la solution est réalisée

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

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">Etat initial</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9ead3;">NH₄NO₃ solide + eau</td> <td style="background-color: #d9ead3;">P de la salle</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9ead3;"></td> <td style="background-color: #d9ead3;">T₃ ξ_{ini} = 0</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #f4cccc;">Calorimètre</td> <td style="background-color: #f4cccc;">P de la salle</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #f4cccc;"></td> <td style="background-color: #f4cccc;">T₃</td> </tr> </table>	Etat initial		NH ₄ NO ₃ solide + eau	P de la salle		T ₃ ξ _{ini} = 0	Calorimètre	P de la salle		T ₃	→	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">Etat initial</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9ead3;">Solution</td> <td style="background-color: #d9ead3;">P de la salle</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9ead3;"></td> <td style="background-color: #d9ead3;">T₄ ξ_f</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #f4cccc;">Calorimètre</td> <td style="background-color: #f4cccc;">P de la salle</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #f4cccc;"></td> <td style="background-color: #f4cccc;">T₄</td> </tr> </table>	Etat initial		Solution	P de la salle		T ₄ ξ _f	Calorimètre	P de la salle		T ₄
Etat initial																						
NH ₄ NO ₃ solide + eau	P de la salle																					
	T ₃ ξ _{ini} = 0																					
Calorimètre	P de la salle																					
	T ₃																					
Etat initial																						
Solution	P de la salle																					
	T ₄ ξ _f																					
Calorimètre	P de la salle																					
	T ₄																					

$$\Delta H = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{solution}}$$

On reprend les hypothèses précédentes :

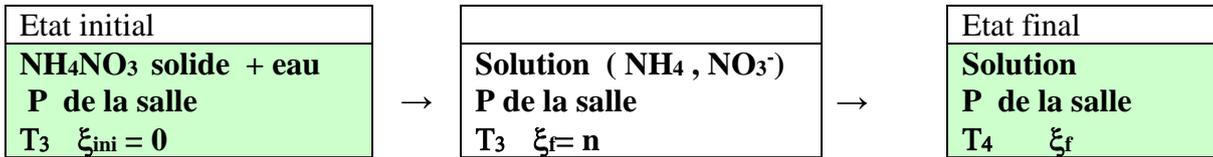
transformation monobare , adiabatique

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 au calorimètre $\Delta H = C_{\text{cal}} (T_4 - T_3)$

Pour le sous système correspondant à la solution contenue dans le calorimètre , on utilise le « chemin » décrit dans la 1^{ère} partie



Alors , en supposant les parois extérieures du calorimètre parfaitement adiabatiques :

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

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

A.N. $n = 10,0 / 80,04 = 0,125$ mole $\Delta_r H_3^\circ = 14,59 \text{ kJmol}^{-1}$

Détermination de $\Delta_r H_4^\circ$

Pour ce dernier cas , ce qui peut poser problème est l'existence de deux températures T₅ et T₆ : voir commentaires du protocole ...

..... Toute approximation correctement énoncée et utilisée est recevable

La suite est basée sur T₅ ≈ T₆

En adoptant une démarche analogue aux parties précédentes :

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

avec **n' = 1 * 100.10⁻³ = 0,1 mol** et **m = masse totale de la solution assimilée à de l'eau = 200 g**

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

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

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

Q8. Détermination de $\Delta_f H^\circ (NH_4NO_3(s))$

Pour la réaction (2) , la règle de Hess permet aussi d'écrire ,

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (NH_4NO_3) - \Delta_f H^\circ (NH_3) - \Delta_f H^\circ (HNO_3)$$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (NH_4NO_3) + 287,7 \quad \Delta_f H^\circ (NH_4NO_3) = -351,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

Remarque : la valeur tabulée est de - 365,1 kJmol⁻¹ .

Conclusion , commentaires

- Ce TP a montré 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-dessus) puis à relire votre compte rendu