

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

Expérience 1 .

► 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

Quantités de matière

Composé ionique		NH_4NO_3	NH_4NO_3	NH_4Cl	NaCl	NaOH
$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$		80	80	53,5	58,5	40
$m \text{ (g)}$		m_0	$2 m_0$	2,7	2,9	2,0
$n \text{ (mol)}$		$m_0 / 80$	$m_0 / 40$	0,050	0,049	0,05

	NH ₄ NO ₃				NH ₄ NO ₃					NH ₄ Cl			NaCl			NaOH		
	m0 (g)	ti	tf	tf - ti	2m0(g)	ti	tf	tf - ti	$\Delta t_2 / \Delta t_1$	ti	Tf	tf - ti	ti	tf	tf - ti	ti	tf	
	1	15,9	13,5	-2,4	2	15,5	10,4	-5,1	2,1	15,7	9,8	-5,9				15,9	32	16,1
14-nov	1,5	15,2	11,1	-4,1	3	16	8	-8	2,0	15,8	8,3	-7,5				15,7	36,4	20,7
	2	15,8	11,9	-3,9	4	16	7,9	-8,1	2,1	16,5	10,6	-5,9				16,4	35	18,6
	2,5	16	11,5	-4,5	5	16,2	5,4	-10,8	2,4	15,8	9,4	-6,4				16,1	35	18,9
	3	15,7	9,3	-6,4	6	15,7	4,7	-11	1,7	15,7	14,3	-1,4				15,7	34,4	18,7
	3,5	15,9	8,1	-7,8	7	16	2,4	-13,6	1,7	16,3	14,7	-1,6				16,6	35	18,4
	4	15,5	5,7	-9,8	8	15,5	2,3	-13,2	1,3	15,5	14,3	-1,2				16	32	16
	4,5	15,6	7	-8,6	9	15,4	0	-15,4	1,8	16,4	8,9	-7,5				16,1	36	19,9
	5	15,4	4,9	-10,5	10	15,4	-3,4	-18,8	1,8	15,6	8,4	-7,2				16,4	35,5	19,1
	5,5	14,9	4,8	-10,1	11	15,4	-0,4	-15,8	1,6	15,6	14,3	-1,3				15	33,1	18,1
											moyenne	-4,6					moyenne	18,5
21-nov	1	19,3	16,8	-2,5	2	19,1	14,8	-4,3	1,7	19	12,3	-6,7	19,4	18,2	-1,2	19,4	36,2	16,8
	1,5	18,9	15,2	-3,7	3	18,9	12,4	-6,5	1,8	19	12	-7	19	19,1	0,1	19	37,2	18,2
	2	19,1	14,8	-4,3	4	19	10,3	-8,7	2,0	19,2	13	-6,2	19,3	18,5	-0,8	19,3	34,5	15,2
	2,5	20	15,2	-4,8	5	20	10,3	-9,7	2,0	19,2			20			20		
	3	19,7	13,7	-6	6	20,3	8,6	-11,7	2,0	19,8	13,3	-6,5	20	19,2	-0,8	19,7	36,3	16,6
	3,5	16,6	11,1	-5,5	7	19,1	6,1	-13	2,4	20,2	12,6	-7,6	20,2	19,3	-0,9	20,8	39	18,2
	4	19,8	10,5	-9,3	8	19,7	5,7	-14	1,5	20,1	13,3	-6,8	20	19	-1	20	37	17
	4,5	19,4	9,1	-10,3	9	19,4	4,9	-14,5	1,4	19,4	11,7	-7,7	19,4	19,1	-0,3	19,4	39,4	20
	5	20	8,9	-11,1	10	19,7	2,4	-17,3	1,6	20	12,9	-7,1	20,3	19,5	-0,8	20	38,9	18,9
	5,5	19	8	-11	11	19,6	3,5	-16,1	1,5	19,5	12,3	-7,2	19,3	18,1	-1,2	19,7	38,6	18,9
											moyenne	-7,0		moyenne	-0,8		moyenne	17,8

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 ₄ NO ₃ , NH ₄ Cl	Espèce : NaOH	Espèces : NaCl
Endothermique	Exothermique	athermique

On peut noter que la plus grande disparité des valeurs est observée pour le chlorure d'ammonium .

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 le chlorure de sodium : la variation de température est trop faible pour être significative .

Q2. Dans le cas du nitrate d'ammonium , les observations sont le suivantes :

m_0 (NH ₄ NO ₃)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
$\Delta t = t_f - t_i$ Groupe 1	-2,4	-4,1	-3,9	-4,5	-6,4	-7,8	-9,8	-8,6	-10,5	-10,1
$\Delta t = t_f - t_i$ Groupe 2	-2,5	-3,7	-4,3	-4,8	-6	-5,5	-9,3	-10,3	-11,1	-11

$2m_0$ (NH ₄ NO ₃)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta t = t_f - t_i$ Groupe 1	-5,1	-8	-8,5	-10,8	-11	-13,6	-13,2	-15,4	-18,8	-15,8
$\Delta t = t_f - t_i$ Groupe 2	-4,3	-6,5	-8,7	-9,7	-11,7	-13	-14	-14,5	-17,3	-16,1

En se référant à la colonne du premier tableau $\Delta t_2 / \Delta t_1$, on peut considérer que $\Delta t_{2m0} \neq 2 \Delta t_{m0}$: 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 .

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 le solutions)

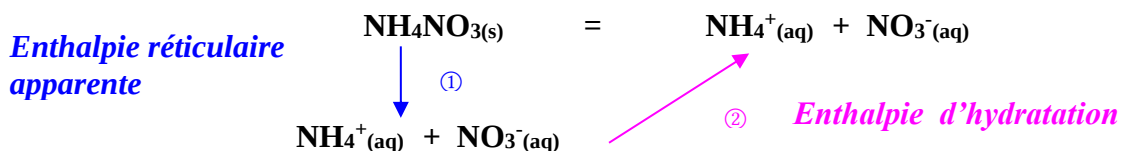
■ Le caractère endothermique de la dissolution du nitrate d'ammonium est effectivement compatible avec son utilisation dans les poches de froid .

Q3. A titre de rappels , un sel est un composé ionique solide soluble en toutes proportions dans l'eau et totalement dissocié en ses ions constitutifs .

La dissolution du nitrate d'ammonium peut alors être modélisée par la réaction d'équation bilan



Elle peut être décomposée selon :



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

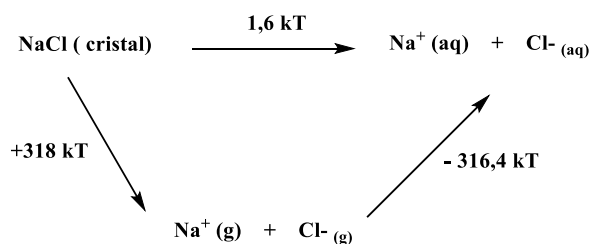
A ce niveau l'eau intervient par son **pouvoir solvatant** , c'est-à-dire par la formation **d'une couche de solvation** autour des ions liée aux **interactions ion -dipôle** qui se développent entre l'ion et la molécule d'eau polaire .

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 :



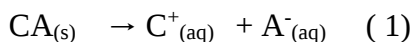
Liaisons intermoléculaires ; A. Gerschel , InterEditions /CNRS Edition

Q4. 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

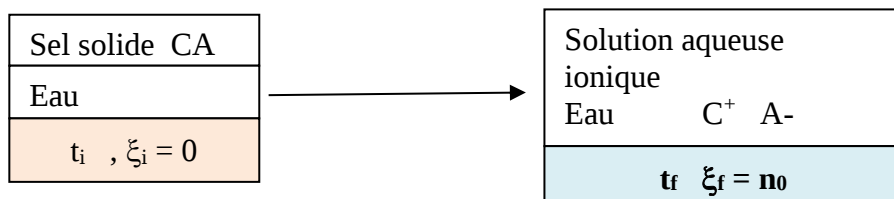
Système = contenu de l'erenmeyer (les parois de l'erenmeyer délimitent le système ,et le sépare du milieu extérieur) . Il s'agit d'un **système chimique**, siège de la réaction de dissolution dont l'équation bilan peut s'écrire en notant C^+ le cation NH_4^+ et A^- l'anion NO_3^- formant le solide ionique :



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

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)

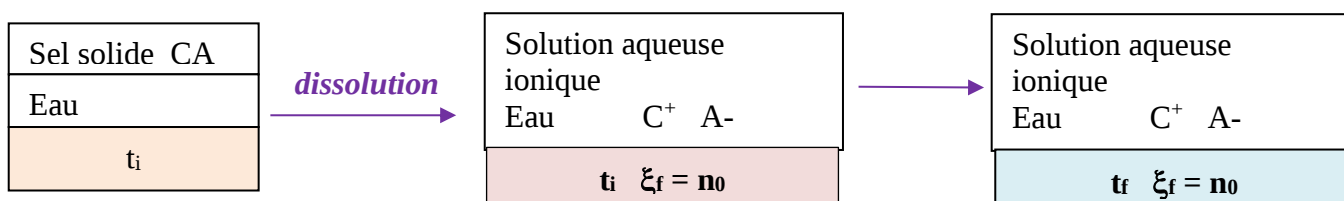
Hypothèse 2 : Si on a pris soin de relever la température finale « aux premiers instants » après la dissolution totale , on peut considérer que le système n'a pas eu le temps de procéder à des échanges thermiques avec l'extérieur . Ce qui revient à considérer **la transformation adiabatique $Q = 0$**

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

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

Et par ailleurs (résultat du cours à connaître) $\Delta H_{①} = n_0 \Delta_{diss}H^\circ$ avec $n_0 = m_0 / M$

Expression de $\Delta H_{②}$:

$$\text{En toute rigueur } \Delta H_2 = \int \sum n_i C_{pi} dt = \sum n_i C_{pi} (t_f - t_i) \text{ et } \sum n_i C_{pi} = n_{eau} C_p(eau) + n_0 C_p(C+) + n_0 C_p(A-)$$

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

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

Capacité exigible -programme PCSI-Physique : Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide

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

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

$$\Delta H = 0 \text{ équivaut alors à } t_f - t_i = - \frac{(m_0 / M) \Delta_{diss}H^\circ}{m C_P}$$

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

1^{ère} possibilité : m est assimilée à la masse d'eau , $m_{eau} = 20 \text{ g}$

$$\Delta t = t_f - t_i = - \frac{(m_0 / M) \Delta_{diss}H^\circ}{m_{eau} C_P} \quad \text{modèle 1}$$

Alors Δt serait proportionnelle à n_0 : ceci n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux

2^{ème} possibilité : plus raisonnablement $m = m_{eau} + m_{solide}$ et ce d'autant plus que l'on ne peut pas négliger 2 ou 4 g devant 10 g ...

Alors

$$\Delta t = t_f - t_i = - \frac{(m_0 / M) \Delta_{diss}H^\circ}{(m_{eau} + m_0) C_P} \quad \text{modèle 2}$$

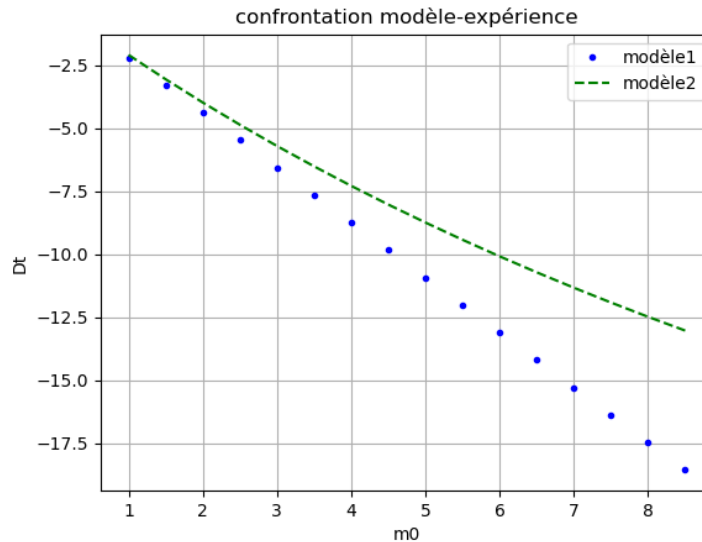
Δt n'est plus proportionnelle à m_0

4. Validation du modèle : confrontation avec les résultats expérimentaux

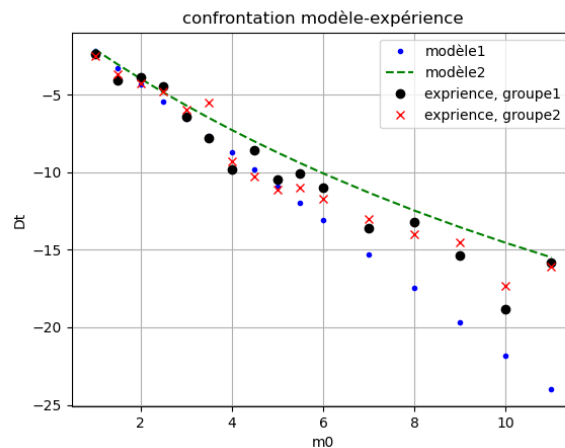
Il est nécessaire de connaître la valeur de l'enthalpie standard de dissociation $\Delta_{diss}H^\circ$: on utilise celle déterminée expérimentalement lors de la deuxième partie

Tracé des courbes Δt en fonction de m_0

1) A partir des expressions obtenues selon les deux modèles



2) Ajout des résultats expérimentaux :



Bien que la mesure expérimentale des températures soit perfectible , le modèle 2 (tenant compte de la masse du soluté) semble plus approprié .

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 .

L'agitation à l'aide de la tige de verre peut également être discutée , elle contribue aussi à modifier la température du milieu réactionnel .

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

Q7. Détermination de $\Delta_r H^\circ_3$

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

contenue dans le calorimètre

Etat initial		→	Etat initial	
NH₄NO₃ solide + eau	P de la salle		Solution	P de la salle
	T₃ ξ_{ini} = 0			T₄ ξ_f
Calorimètre	P de la salle		Calorimètre	P de la salle
	T₃		T₄	

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

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

Etat initial		Etat final
NH₄NO₃ solide + eau		Solution (NH₄ , NO₃⁻)
P de la salle		P de la salle
T₃ ξ_{ini} = 0	→	T₄ ξ_f

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

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

On observe $\Delta_r H_3^\circ > 0$: réaction endothermique en accord avec les résultats de la 1^{ère} partie $t_f < t_i$

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 $T_5 \simeq T_6$

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 $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3(s))$

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

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{NO}_3) - \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) - \Delta_f H^\circ (\text{HNO}_3)$$

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

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

Remarque : la valeur tabulée est de - 365,1 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