

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

	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	21 /20, 9	21 / 12,3	21,0 / 6,6	21,0 / 61,8	21 / 21,8
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	21,4 /22	21,4 / 13,8		21,4 / 53,0	
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	20,7 / 22,7	20,8 / 14,7	20,7 / 6,7	20,7/ 54,9	20,6 /19,9
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	20,5 / 19,7	20,5 / 8,3	20,5 / 8,7	20,5 / 54,4	20,5 /18,5
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	20,4 / 20,9	21,5 / 12,5	21,7 / 7,1	20,4 / 59,6	22 / 17,6
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	21,4 / 22,4	21,4 / 16,7	20,7 / 7,1	20,7 / 49,5	20,7 / 20,5
	$t_i (^{\circ}\text{C})/ t_f(^{\circ}\text{C})$	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 :

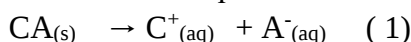
1 ^{er} cas	2 ^{ème} cas	3 ^{ème} cas
$t_f < t_i$	$t_f > t_i$	$t_f \approx t_i$
Espèce : NH_4NO_3 CH_3COONa	Espèce : NaOH	Espèces : NaCl
Endothermique	Exothermique	athermique

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

Pour les différentes expériences réalisées , le système considéré est constitué des espèces chimiques $\text{CA}_{(s)}$, H_2O , $\text{C}^+_{(\text{aq})}$ + $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ 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

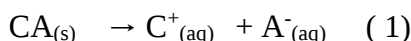
-si $t_{\text{finale}} < t_{\text{initiale}}$, la réaction (1) a absorbé de la chaleur : la dissolution est endothermique

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

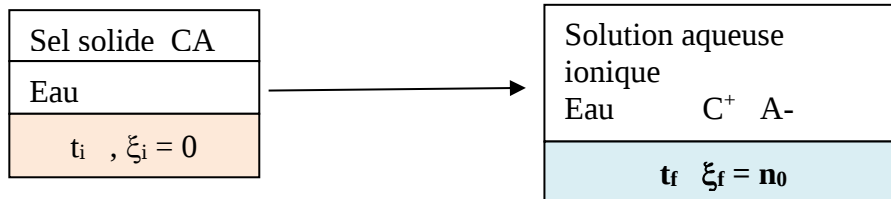
Système = contenu de l'erenmeyer (les parois de l'erenmeyer délimitent le système ,et le sépare du milieu extérieur) . Il s'agit d'un **système chimique**, siège de la réaction de dissolution dont l'équation bilan peut s'écrire en notant C^+ le cation et A^- l'anion formant le solide ionique :



Il est constitué des espèces chimiques $\text{CA}_{(s)}$, 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)

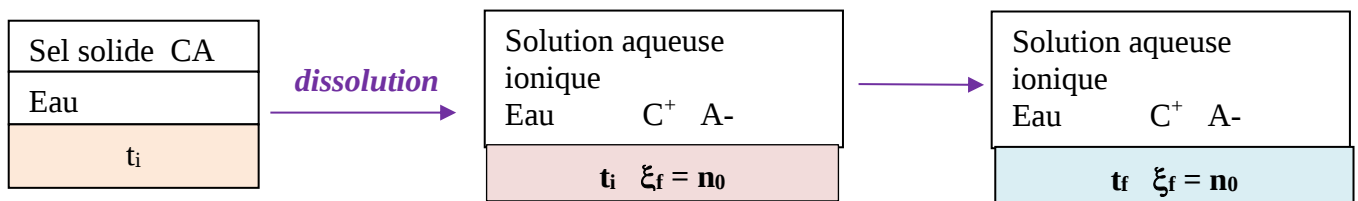
Hypothèse 2 : Si on a pris soin de relever la température finale « aux premiers instants » après la dissolution totale, on peut considérer que le système n'a pas eu le temps de procéder à des échanges thermiques avec l'extérieur. Ce qui revient à considérer **la transformation adiabatique $Q = 0$**

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) $\Delta H_{①} = n_0 \Delta_{\text{diss}} H^\circ$

Expression de $\Delta H_{②}$:

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 la 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 ($C_{Pm} = 4,18 \text{ kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

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

$\Delta H = 0$ équivaut alors à

$$t_f - t_i = - \frac{n_0 \Delta_{\text{diss}} H^\circ}{m C_P}$$

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 $m = m_{\text{eau}} + m_{\text{solide}}$ 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 de la question Q1.

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

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 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.

Correlation avec le modèle proposé

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

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

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.

Cf expérience.

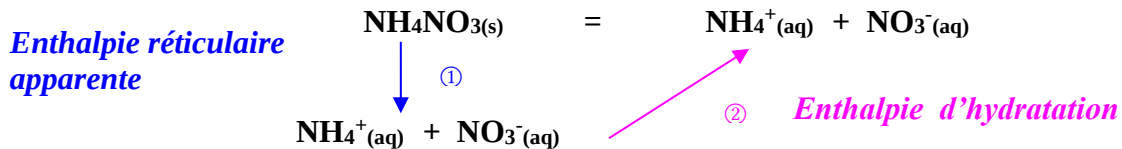
Températures mesurées pour la poche de froid 4,2 °C et 2,4 °C

On observe bien une diminution de température mais on n' a pas atteint – 10°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 .

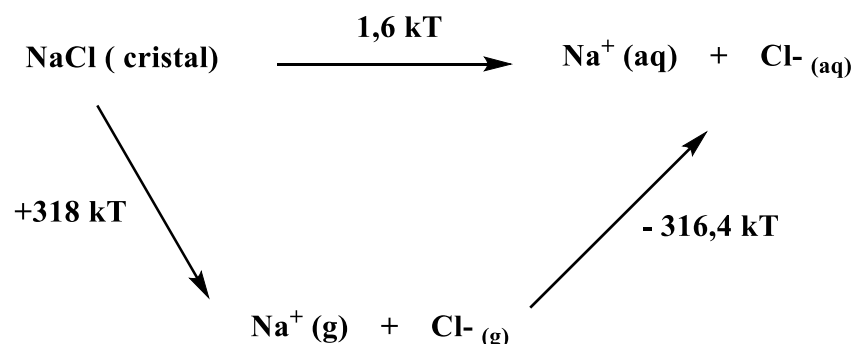
A ce niveau l'eau intervient par son **pouvoir solvatant** , c'est-à-dire par la formation **d'une couche de solvation** autour des ions liée aux **interactions ion -dipôle** qui se développent entre l'ion et la molécule d'eau polaire .

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

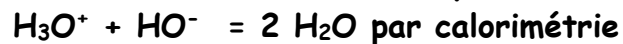
Plus généralement , la dislocation d'un soluté ionique (de même que l'ionisation d'un soluté moléculaire, ou la dispersion) sont endothermiques car ces étapes sont destructrices d'interactions : rupture de liaisons covalentes, destruction d'interactions électrostatiques, rupture de liaisons hydrogène...

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 :



Deuxième partie : Détermination de l'enthalpie standard de la réaction



Q5. Validation de l'hypothèse H2

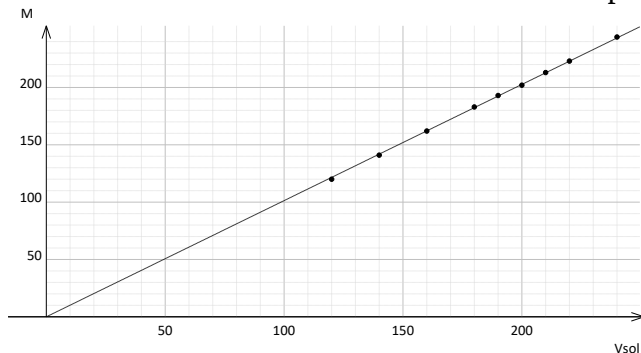
L'examen des valeurs portées dans le tableau du document 2 montre que la variation de masse s'identifie à la variation de volume : quelle que soit la nature de la solution contenue dans le calorimètre :

- pour la solution d'acide chlorhydrique seule $V = 100 \text{ mL}$ et $m = 986,0 - 886 = 100 \text{ g}$
- pour les différentes solutions obtenues par mélange

On note V_{sol} le volume total de la solution, on considère que $V_{\text{tot}} = V_{\text{acide}} + V_{\text{soude}}$

La masse M de la solution est obtenue par différence entre la masse totale et la masse du calorimètre vide $M = m - 886$

Les variations de M en fonction de V_{tot} sont représentées ci-dessous :



Vacide	m	M	Vsol
20,00	1006	120,0	120,0
40,00	1027	141,0	140,0
60,00	1048	162,0	160,0
80,00	1069	183,0	180,0
90,00	1079	193,0	190,0
100,00	1088	202,0	200,0
110,00	1099	213,0	210,0
120,00	1109	223,0	220,0
140,00	1130	244,0	240,0

Resultats regressi
Intervalle de confiance à 95%
 $a = (1,013 \pm 0,003) \text{ g mL}^{-1}$

Conclusion : l'hypothèse H2 est validée

Q6.

① Définition du système .Le système à considérer est le **contenu** du calorimètre c'est à dire

- le vase intérieur du calorimètre auquel on associe sa capacité calorifique C_{cal}
- le mélange liquide homogène résultant des mélanges des solutions aqueuses de soude et d'acide chlorhydrique .

Le système est constitué de la réunion des deux sous systèmes ainsi définis . La fonction H étant extensive $H_{\text{système}} = H_{\text{système 1}} + H_{\text{système 2}} = H_{\text{cal}} + H_{\text{solution}}$

② Description de la transformation envisagée

Etat initial	
Solution	P de la salle T_0
Calorimètre	P de la salle T_0

→

Etat initial	
Solution	P de la salle $T_2 = 9,6^\circ\text{C}$ ET ξ_f
Calorimètre	P de la salle T_2

Pour la solution ,il y a variation de la composition du système suite à la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ et il y a variation de la température ; à la différence de la partie précédente , on a ici une transformation physique et CHIMIQUE

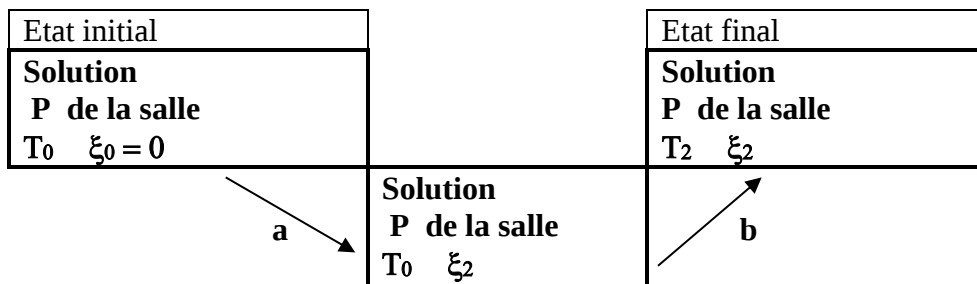
► On retient comme variables d'état : T et ξ (avancement de réaction)

③ Expression de ΔH : $\Delta H = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{solution}}$

Pour le sous système décrit par le vase intérieur , la transformation n'est que physique : $\Delta H_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \Delta T$

Pour le sous système décrit par la solution , on a une transformation physico-chimique .

H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , on considère alors le chemin suivant :



■ On a $\Delta H_{\text{sol a}} = \xi_2 \Delta_r H^\circ$

Reste à exprimer ξ_2

La réaction (inverse de l'autoprotolyse de l'eau, $K^\circ = 10^{14}$) est quantitative : ξ_2 se déduit de la quantité du réactif limitant

■ Expression de $\Delta H_{\text{sol b}}$: cela nécessite de connaître la capacité calorifique du système

A ce niveau, il faut ajouter une approximation :

On considère que la capacité calorifique de la solution aqueuse contenue dans le calorimètre est indépendante de sa composition et est égale à celle de l'eau .

Dans le cadre de cette approximation

$\Delta H_{\text{sol b}} = m C_p^\circ (T_2 - T_0)$ avec m = masse de la solution car C_p° (eau) est donnée en $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Soit finalement en utilisant l'hypothèse H2 :

$$\Delta H_{\text{sol b}} = \rho_{\text{eau}} V_{\text{total}} C_p^\circ (T_2 - T_0) = \rho_{\text{eau}} (V_b + V_a) C_p^\circ (T_2 - T_0)$$

Conclusion : $\Delta H = C_{\text{cal}} (T_2 - T_0) + \xi_2 \Delta_r H^\circ + \rho_{\text{eau}} (V_b + V_a) C_p^\circ (T_2 - T_0)$

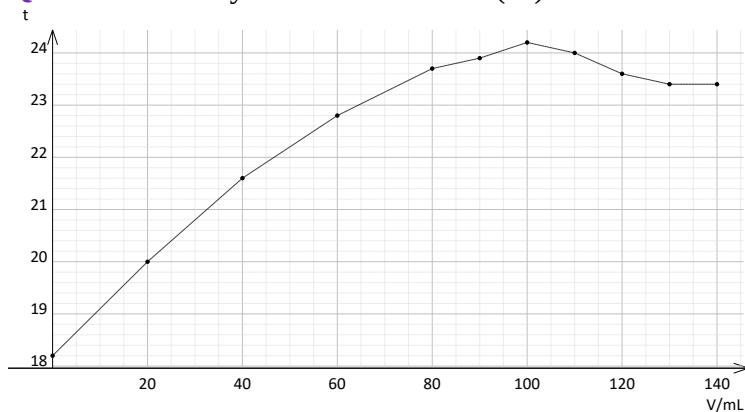
Le calorimètre étant « supposé parfaitement isolé thermiquement », $\Delta H = Q = 0$

$\xi_2 \Delta_r H^\circ = - \rho_{\text{eau}} (V_b + V_a) C_p^\circ (T_2 - T_0) - C_{\text{cal}} (T_2 - T_0)$

Q7. Prédiction du signe de $\Delta_r H^\circ$:

On **OBSERVE** une augmentation de la température du système : la réaction est exothermique, soit $\Delta_r H^\circ < 0$

Q8. Tracé et analyse de la courbe $T_i(V_i)$



V	t
mL	
0,000	18,20
20,00	20,00
40,00	21,60
60,00	22,80
80,00	23,70
90,00	23,90
100,0	24,20
110,0	24,00
120,0	23,60
130,0	23,40
140,0	23,40

Suite à la modélisation grossière indiquée ci-dessus, on peut utiliser cette courbe pour doser la solution : le volume équivalent étant celui pour lequel la température atteint son maximum

5. Détailler les calculs permettant de déterminer une première valeur de $\Delta_r H^\circ$. On considère un point pour lequel **Vb < 100 mL** , Par exemple Vb = 60,0 mL On a alors $\xi_2 = 60,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

	$C_{\text{cal}} = 32,07 \text{ J}^\circ\text{K}$ (valeur notice)	$C_{\text{cal}} = 19 \text{ J}^\circ\text{K}$ Valeur expérimentale
$\Delta_r H^\circ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	- 2,5 kJmol ⁻¹	-10,5 kJmol ⁻¹

La valeur retenue pour C_{cal} doit être argumentée

Remarque : on pourrait aussi envisager que la meilleure estimation de $\Delta_r H^\circ$ est la valeur moyenne déduite des valeurs obtenues pour tous les points tels que $V < 100 \text{ mL}$

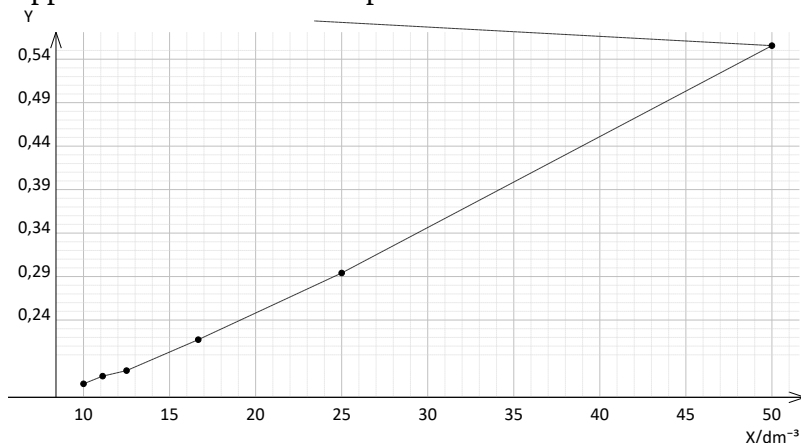
On reprend l'expression précédente de $\Delta_r H^\circ$ et on introduit $\xi_2 = C_b V_b$

$$\xi_2 \Delta_r H^\circ = - \rho_{\text{eau}} (V_b + V_a) C_P^\circ (T_2 - T_0) - C_{\text{cal}} (T_2 - T_0)$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{\rho_{\text{eau}} (V_b + V_a) C_P^\circ + C_{\text{cal}}}{C_b V_b} (T_2 - T_0) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{(T_2 - T_0)} = - \frac{\rho_{\text{eau}} C_P^\circ}{C_b \Delta_r H^\circ} - \frac{\rho_{\text{eau}} V_a C_P^\circ + C_{\text{cal}}}{C_b \Delta_r H^\circ V_b} \cdot \frac{1}{V_b}$$

Ainsi $1 / (T_2 - T_0)$ est une fonction affine de $1 / V_b$, l'ordonnée à l'origine de cette droite s'exprimant selon $-\frac{\rho_{\text{eau}} C_P^\circ}{C_b \Delta_r H^\circ}$ et permettra alors de déterminer $\Delta_r H^\circ$..

Application aux résultats expérimentaux :



V	t	1 / V _i	1 / (T _i - T ₀)
mL		cm ⁻³	
0,000	18,20		
20,00	20,00	0,0500	0,5556
40,00	21,60	0,0250	0,2941
60,00	22,80	0,01667	0,2174
80,00	23,70	0,0125	0,1818
90,00	23,90	0,01111	0,1754
100,0	24,20	0,0100	0,1667

La modélisation par regressi conduit à une ordonnée à l'origine égale à l'origine : 22,06
On en déduit les valeurs de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -189 \text{ kJ mol}^{-1}$

Commentaires : l'obtention d'une droite permet de valider l'expression établie et donc les approximations introduites .

On trouve bien une valeur négative , néanmoins , on est loin de la valeur tabulée

7 . Valeur de $\Delta_r H^\circ$ à partir des valeurs tabulées

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) - \Delta_f H^\circ(\text{HO}^-) = - 341,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

8 : Conclusion , commentaires

Au niveau expérimental , la difficulté essentielle qui doit être soulignée est celle de travailler dans des conditions réellement adiabatiques....

Au niveau de la valeur de $\Delta_r H^\circ$, on peut discuter sur le choix de l'ordonnée à l'origine pour la déterminer : on évite ainsi d'avoir à utiliser la valeur de la capacité thermique du calorimètre que l'on peut mettre en doute .

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*