

TP Chimie n°4 : Détermination de l'enthalpie de dissolution d'un solide ionique

Objectifs : Déterminer expérimentalement l'enthalpie de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$.
Cette grandeur correspond à l'enthalpie standard de la réaction : $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$.

A compléter :

<https://colab.research.google.com/drive/1bkkTUG4mD5O633cNcMhdYcKGy4NRhqxJ?usp=sharing>

Correction :

<https://colab.research.google.com/drive/1QR5t2Ya7TjKmyeyPIJS-c0LSAUwTmwnU?usp=sharing>

1. Détermination de la capacité thermique C_{cal} du calorimètre par la méthode des mélanges

Protocole :

- Introduire une masse $m_1 = 75 \text{ g}$ d'eau (froide) du robinet dans le calorimètre. Relever la température T_1 dans le calorimètre une fois l'équilibre atteint.
- Préparer une masse $m_2 = 75 \text{ g}$ d'eau chaude dans un bécher. Mesurer la température T_2 de l'eau chaude juste avant de l'introduire dans le calorimètre.
- Relever la température T_f une fois l'équilibre atteint.

a. Montrer que :
$$C_{cal} = c_{eau} \times \frac{m_2 \times (T_2 - T_f) + m_1 \times (T_1 - T_f)}{T_f - T_1}$$

b. Déterminer la capacité thermique du calorimètre C_{cal} et son incertitude $u(C_{cal})$

c. En déduire la masse en eau $\mu = \frac{C_{cal}}{c_{eau}}$ du calorimètre, c'est-à-dire la masse d'eau possédant la même capacité thermique que le calorimètre.

2. Détermination d'une enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium

Protocole :

- Introduire 150 mL d'eau dans le calorimètre. Peser la masse d'eau m_{eau} introduite.
- À l'équilibre thermique, introduire environ 15 g (peser précisément la masse correspondante $m(\text{NH}_4\text{Cl})$) de chlorure d'ammonium.
- Agiter fortement jusqu'à dissolution complète tout en mesurant la température au cours du temps. En déduire la variation de température $\Delta T = T_{final} - T_{initial}$

a. Montrer qu'en considérant la dissolution totale et en admettant la transformation comme totale et adiabatique, on a :

$$\Delta_{diss}H^0 = - \frac{\Delta T \times (m_{eau}c_{eau} + m(\text{NH}_4\text{Cl})c_{eau} + C_{cal}) \times M(\text{NH}_4\text{Cl})}{m(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

où $\Delta_{diss}H^0$ est l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau.

Remarque : on considèrera que la capacité thermique massique d'une solution aqueuse ionique est égale à celle de l'eau pure.

b. En déduire la valeur expérimentale de $\Delta_{diss}H^0_{exp}$. Associer une incertitude-type $u(\Delta_{diss}H^0_{exp})$ à la valeur trouvée en adaptant la code python précédemment fourni.

c. La valeur théorique est : $\Delta_{diss}H^0_{theo} = 15,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Vérifier la compatibilité entre la valeur expérimentale et la valeur théorique, en estimant l'écart normalisé :

$$E_N = \frac{|\Delta_{diss}H^0_{exp} - \Delta_{diss}H^0_{theo}|}{u(\Delta_{diss}H^0_{exp})}$$

On rappelle que la mesure est compatible avec la valeur de référence si $E_N \leq 2$. Commenter.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$
- Masse molaire : $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Correction

1. Détermination de la capacité thermique C_{cal} du calorimètre par la méthode des mélanges

Système : { calorimètre + eau froide + eau chaude }

En absence de travail utile, pour une transformation **monobare** et **adiabatique** : $\Delta H = Q = 0$

H étant une fonction d'état extensive : $\Delta H = \Delta H_{cal} + \Delta H_{eau c} + \Delta H_{eau f}$

$$\Rightarrow 0 = C_{cal} \times (T_f - T_1) + m_1 c_{eau} \times (T_f - T_1) + m_2 c_{eau} \times (T_f - T_2)$$

$$\Rightarrow C_{cal} = c_{eau} \times \frac{m_2 \times (T_2 - T_f) + m_1 \times (T_1 - T_f)}{T_f - T_1}$$

2. Détermination d'une enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium

Système : { calorimètre + eau + chlorure d'ammonium }

En absence de travail utile, pour une transformation **monobare** et **adiabatique** : $\Delta H = Q = 0$

L'enthalpie étant une fonction d'état extensive, sa variation ne dépend donc pas du chemin suivi.

La transformation peut donc être décomposée en deux étapes :

- 1) Transformation chimique isotherme isobare à $T = T_{initial} = cste$ et $P = P^0 = 1,0 \text{ bar}$:

$$\Delta H_1 = \Delta_{diss} H^0 \times \xi_f$$

- 2) Variation de température à composition finale constante du système après transformation chimique :

$$\Delta H_2 = ((m_{eau} c_{eau} + m(NH_4Cl) c_{eau} + C_{cal})) \times (T_{final} - T_{initial})$$

$$\Rightarrow \Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta_{diss} H^0 \times \xi_f + ((m_{eau} c_{eau} + m(NH_4Cl) c_{eau} + C_{cal})) \times (T_{final} - T_{initial})$$

Avec $\xi_f = \xi_{max} = \frac{m(NH_4Cl)}{M(NH_4Cl)}$ la transformation étant supposée totale

$$\Rightarrow \Delta_{diss} H^0 \times \frac{m(NH_4Cl)}{M(NH_4Cl)} + ((m_{eau} c_{eau} + m(NH_4Cl) c_{eau} + C_{cal})) \times (T_{final} - T_{initial}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_{diss} H^0 = -((m_{eau} c_{eau} + m(NH_4Cl) c_{eau} + C_{cal})) \times (T_{final} - T_{initial}) \times \frac{M(NH_4Cl)}{m(NH_4Cl)}$$