

TP n° 3

Détermination de l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium par calorimétrie

Données

	M (g.mol ⁻¹)	C _p (J.K ⁻¹ .g ⁻¹)
Eau liquide	18	4,18
Na ₂ CO ₃ (s)	106	
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O(s)	286	

I. Travail préparatoire

1. Qu'est-ce qu'un calorimètre ? Quelle est l'utilité d'un calorimètre ?
2. Ecrire, en justifiant, le premier principe de la thermodynamique appliquée à un calorimètre et son contenu.
3. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH_i d'un corps i de masse m_i et de capacité calorifique massique à pression constante c_p lorsque, à pression constante, ce corps passe d'une température initiale T_1 à une température finale T_2 .
4. Pour quelle raison peut-on préférer peser un liquide que de mesurer son volume ?
5. Que signifie « peser précisément environ $m_1 = 100$ g d'eau distillée » ?

II. Détermination de la valeur en eau du calorimètre

Mode opératoire

- Peser précisément environ $m_1 = 100$ g d'eau distillée et l'introduire dans le calorimètre préalablement rincé et séché. Relever la température T_1 lorsque l'équilibre thermique est atteint.
- Porter à environ 60 °C une masse d'environ $m_2 = 100$ g, pesée exactement. Relever la température T_2 après homogénéisation.
- Introduire l'eau à T_2 dans le calorimètre (en prenant soin de ne pas en perdre par éclaboussures). Agiter doucement et relever immédiatement la température toutes les 10 secondes. La température d'équilibre thermique T_E est la valeur la plus élevée.

Remarque : Idéalement, le calorimètre devrait être adiabatique ; en réalité, il présente des fuites thermiques. Pour tenir compte de ses pertes si elles ne sont pas négligeables, on peut procéder comme suit : lorsque l'on relève la température, celle-ci augmente d'abord, puis décroît très lentement en raison des pertes. A partir du moment où la température diminue, la relever toutes les 10 s puis toutes les minutes. L'ensemble de ces relevés doit durer une dizaine de minutes. Tracer ensuite la courbe donnant la température en fonction du temps. On peut admettre que les pertes du calorimètre sont des fonctions affines du temps et l'on peut ainsi déterminer ϑ_E par extrapolation de la partie linéaire de la courbe précédente.

6. Faire un bilan d'enthalpie et en déduire la valeur en eau du calorimètre μ .

III. Dissolution du carbonate de sodium anhydre Na_2CO_3

Mode opératoire

- Peser précisément environ $m_e = 200$ g d'eau distillée et l'introduire dans le calorimètre préalablement rincé et séché. Agiter. Quand l'équilibre thermique est atteint, mesurer la température T_0 .
- **Dissoudre successivement** dans l'eau des masses de sel anhydre en notant la masse exacte pesée : 5 g, 5 g, 10 g puis 10 g à nouveau de façon à obtenir une masse totale de 30 g. Après chaque dissolution, noter la température d'équilibre T_E . Ne pas trop attendre entre les ajouts pour limiter les fuites thermiques.
- Remplir le tableau suivant ; avec m_s la masse totale de sel ajoutée :

	Pas d'ajout	1 ^{er} ajout	2 ^{ème} ajout	3 ^{ème} ajout	4 ^{ème} ajout
m_s (g)					
T_E (°C)					
ΔT (°C)					

Détermination de l'enthalpie standard de dissolution du sel anhydre

7. Montrer la relation :

$$\Delta T = T_E - T_0 = -\frac{m_s \cdot \Delta_r H_1^0}{(m_e + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}}}$$

Où $\Delta_r H_1^0$ est l'enthalpie standard de la réaction de dissolution de Na_2CO_3 exprimée en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Commenter son signe.

8. A l'aide d'une régression linéaire, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du sel anhydre en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ puis en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparer à la valeur théorique de $-26,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Indiquer l'erreur relative.

IV. Dissolution du carbonate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Mode opératoire

- Procéder exactement de la même façon et remplir le tableau suivant :

	Pas d'ajout	1 ^{er} ajout	2 ^{ème} ajout	3 ^{ème} ajout	4 ^{ème} ajout
m_s (g)					
T_E (°C)					
ΔT (°C)					

Détermination de l'enthalpie standard de dissolution du sel hydraté

9. A l'aide d'une régression linéaire, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du sel anhydre en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ puis en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparer à la valeur théorique de $66,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Indiquer l'erreur relative.

V. détermination de l'enthalpie d'hydratation de Na_2CO_3

10. A partir d'un cycle thermodynamique, établir la relation entre $\Delta_r H_1^0$, $\Delta_r H_2^0$ et l'enthalpie standard d'hydratation $\Delta_{\text{hydra}} H^0$ du sel anhydre $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ en sa forme hydratée $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.
11. Calculer $\Delta_{\text{hydra}} H^0$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Matériel et produits

- Calorimètre + accessoires
 - Thermomètre à 0,1 °C près (numérique)
 - Fioles jaugées de 100 mL x2
 - Capsule et spatule
 - Balance
 - 3 béchers de 150 mL x3 et béchers de 250 mL x1
 - Plaque chauffante
 - Eau distillée
-
- Carbonate de calcium anhydre $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 30 g
 - Carbonate de calcium hydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 30 g

Exercice : Mesure de l'enthalpie standard de combustion du cyclohexanol

Donnée : Enthalpie standard de la réaction de combustion de l'éthanol : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -1367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Un calorimètre est calibré en brûlant 1,0 g d'éthanol, sa température augmente alors de 19,6 °C. On utilise le même calorimètre pour mesurer l'enthalpie standard de combustion du cyclohexanol. La combustion de 1,0 g de cyclohexanol conduit à une augmentation de la température de l'eau de 24,4 °C.

1. Ecrire les équations de combustion de l'éthanol et du cyclohexanol.
2. Calculer la capacité thermique C du calorimètre.
3. Calculer l'enthalpie standard de combustion du cyclohexanol à 298 K.

Correction : TP n° 3

I. Travail préparatoire

1. **Un calorimètre est un système thermodynamique isolé** (pas d'échange d'énergie ni de matière avec le milieu extérieur). Il y a cependant des échanges d'énergie entre les divers constituants du calorimètre. Il permet de mesurer des transferts thermiques permettant de **déterminer des enthalpies standard de réaction**.

2. Pour une transformation monobare ($P_e = \text{cte}$) entre deux états d'équilibre mécanique ($P_i = P_e$ et $P_f = P_e$), le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta H = Q$$

Les parois d'un calorimètre sont indéformables ($W = 0$) et adiabatiques ($Q = 0$), donc :

$$\Delta H = 0$$

3. Ecrivons la différentielle totale exacte de l'enthalpie H :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Nous travaillons à pression fixée donc $dP = 0$, ce qui conduit à :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

Par définition, la capacité calorifique à pression constante s'écrit :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

On peut l'écrire en fonction de la capacité calorifique massique à pression constante : $C_p = m \cdot c_p$.

Ainsi, il vient la relation :

$$dH = m \cdot c_p \cdot dT$$

En négligeant l'influence de la pression sur les phases condensées, on écrit $c_p \approx c_p^0$. Puis on intègre et il vient la relation :

$$\Delta H = m \cdot c_p^0 \cdot (T_2 - T_1)$$

4. Dans certains cas, il est préférable de peser un liquide plutôt que de mesurer son volume : par exemple lorsqu'on ne dispose pas d'une verrerie délivrant avec précision le volume souhaité. De plus, le volume du liquide variant avec la température, la mesure de la masse est plus précise.

5. Il n'est pas nécessaire de peser exactement 100 g d'eau, on peut introduire une masse proche de 100 g, mais elle doit être connue avec le plus de précision possible.

II. Détermination de la valeur en eau du calorimètre

6. Pour le calorimètre, le premier principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta H = 0$.
L'enthalpie H étant une fonction extensive, on peut réécrire cette relation :

$$\Delta H_{\text{eau froide}} + \Delta H_{\text{eau chaude}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$$

Soit, en explicitant ces termes :

$$m_1 c_p \cdot (T_E - T_1) + m_2 c_p \cdot (T_E - T_2) + \mu c_p \cdot (T_E - T_1) = 0$$

Ici on a pri $m_1 = m_2 = \mu = 100 \text{ g}$, on a donc pour la valeur en eau du calorimètre :

$$\mu = -m \cdot \left(1 + \frac{T_E - T_2}{T_E - T_1} \right) = -100 \times \left(1 + \frac{36 - 55,5}{36 - 18} \right) = 8,33 \text{ g}$$

III. Dissolution du carbonate de sodium anhydre Na_2CO_3

7. Dans le cas de la dissolution du carbonate de sodium, il faut prendre en compte dans la variation d'enthalpie deux termes :

- le terme enthalpique lié à la variation de température de la solution (eau) et du calorimètre ΔH_1 ;
- le terme enthalpique lié à la réaction de dissolution ΔH_2 .

Par conséquent le premier principe de la thermodynamique s'écrit ici :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

Soit :

$$(m_{\text{eau}} + \mu) c_p \cdot (T_E - T_0) + m_s \cdot \Delta_r H_1^0 = 0$$

On en déduit :

$$\Delta T = T_E - T_0 = - \frac{m_s \cdot \Delta_r H_1^0}{(m_e + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}}}$$

Au cours de la manipulation, on observe que la réaction de dissolution du carbonate de sodium anhydre fait augmenter la température du milieu, c'est donc que la réaction chimique fournit de l'énergie thermique au milieu extérieur.

On en déduit que **la réaction de dissolution du carbonate de sodium anhydre est exothermique** : $\Delta_r H_1^0 < 0$.

8. Au cours de l'expérience, nous avons relevé les valeurs regroupées dans le tableau ci-après.

	Pas d'ajout	1 ^{er} ajout	2 ^{ème} ajout	3 ^{ème} ajout	4 ^{ème} ajout
m_s (g)	0	5	10	20	30
T_E (°C)	20	20,5	22,5	25,2	27,8
ΔT (°C)	0	0,5	2,5	5,2	7,8

A l'aide de la calculatrice, on trace ΔT en fonction de m_s et on effectue une régression linéaire. La droite moyenne obtenue a pour équation $\Delta T = a \cdot m_s + b$ avec :

$$\begin{cases} a = 0,286 \text{ K} \cdot \text{g}^{-1} \\ b = -0,649 \text{ K} \end{cases}$$

Le coefficient de corrélation est $r = 0,997$ et est tel que $r^2 = 0,994$.

La loi est par conséquent bien vérifiée.

Par identification avec l'expression que nous avons établi à la question 7, il vient :

$$a = -\frac{\Delta_r H_1^0}{(m_e + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}}}$$

Nous avons enfin :

$$\Delta_r H_1^0 = -a \cdot (m_{\text{eau}} + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}} = -0,286 \times (200 + 8,33) \times 4,18 = -249,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Pour avoir cette grandeur en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on multiplie par $10^{-3} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,106$:

$$\Delta_r H_1^0 = -249,1 \times 0,106 = -26,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur tabulée est $\Delta_r H_{1,\text{théorique}}^0 = -26,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on a donc une erreur relative :

$$e_r = \frac{26,5 - 26,4}{26,5} = 0,4 \%$$

IV. Dissolution du carbonate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

9. Au cours de l'expérience, nous avons relevé les valeurs regroupées dans le tableau ci-après.

	Pas d'ajout	1 ^{er} ajout	2 ^{ème} ajout	3 ^{ème} ajout	4 ^{ème} ajout
m_s (g)	0	5	10	20	30
T_E (°C)	20	19	17,8	15,9	14,0
ΔT (°C)	0	- 1	- 2,2	- 4,1	- 6,0

A l'aide de la calculatrice, on trace ΔT en fonction de m_s et on effectue une régression linéaire. La droite moyenne obtenue a pour équation $\Delta T = a \cdot m_s + b$ avec :

$$\begin{cases} a = -0,198 \text{ K} \cdot \text{g}^{-1} \\ b = -0,114 \text{ K} \end{cases}$$

Le coefficient de corrélation est $r = 0,999$ et est tel que $r^2 = 0,998$.

La loi est par conséquent bien vérifiée.

Par identification avec l'expression que nous avons établi à la question 7, il vient :

$$a = -\frac{\Delta_r H_2^0}{(m_e + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}}}$$

Nous avons enfin :

$$\Delta_r H_2^0 = -a \cdot (m_{\text{eau}} + \mu) \cdot c_{p,\text{eau}} = -(-0,198) \times (200 + 8,33) \times 4,18 = 172,4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

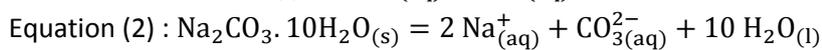
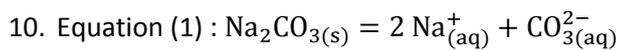
Pour avoir cette grandeur en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on multiplie par $10^{-3} \times M_{\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{ H}_2\text{O}} = 0,286$:

$$\Delta_r H_2^0 = 172,4 \times 0,286 = 49,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur tabulée est $\Delta_r H_{2,\text{théorique}}^0 = 66,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on a donc une erreur relative :

$$e_r = \frac{66,2 - 49,3}{66,2} = 25,5 \%$$

V. détermination de l'enthalpie d'hydratation de Na_2CO_3



On remarque que l'équation d'hydratation (3) peut s'écrire en fonction des équations de dissolution (1) et (2) :

$$(3) = (1) - (2)$$

11. Il en résulte le calcul suivant :

$$\Delta_{\text{hydratation}} H^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0 = -26,4 - 49,3 = -75,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'hydratation du carbonate de sodium est exothermique.