

TP DE CHIMIE N°1 : CALORIMETRIE

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DU CHLORURE D'AMMONIUM

Extrait du programme officiel :

Nature, méthode, notions et contenus	Capacités exigibles
Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
- Bilans d'énergie - Effets thermiques en réacteur monobare : variation de température en réacteur monobare, adiabatique.	- Mettre en œuvre une technique de calorimétrie. Déterminer la valeur en eau d'un calorimètre. - Mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

L'objectif du TP est de calculer l'enthalpie standard de formation du chlorure d'ammonium NH_4Cl : $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$.

Pour cela, on va déterminer expérimentalement **par calorimétrie**, la valeur de l'enthalpie standard de deux réactions :

- L'enthalpie standard de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau notée $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$:

$$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$$
- l'enthalpie standard de la réaction acido-basique de neutralisation d'une solution aqueuse d'ammoniaque NH_3 par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl notée $\Delta_r H^\circ_{\text{ab}}$:

$$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$$

Connaissant les valeurs de $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$ et $\Delta_r H^\circ_{\text{ab}}$ ainsi que les valeurs des enthalpies standard de formation de $\text{NH}_3_{(aq)}$ et $\text{HCl}_{(aq)}$ fournies ci-dessous, on pourra en déduire la valeur de $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$.

Données thermodynamiques :

Composé i	$\text{NH}_3_{(aq)}$	$\text{HCl}_{(aq)}$
$\Delta_f H^\circ_i$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 80,3	- 167,2

Travail à réaliser avant la séance de TP : lire attentivement le TP et répondre aux questions Q1, Q3, Q4 et Q6.

Conseils : Pour toutes les expériences réalisées, on veillera à maintenir une agitation modérée dans le calorimètre. La qualité de vos résultats dépend très fortement du soin apporté aux manipulations, à la propreté et au séchage de la verrerie utilisée.

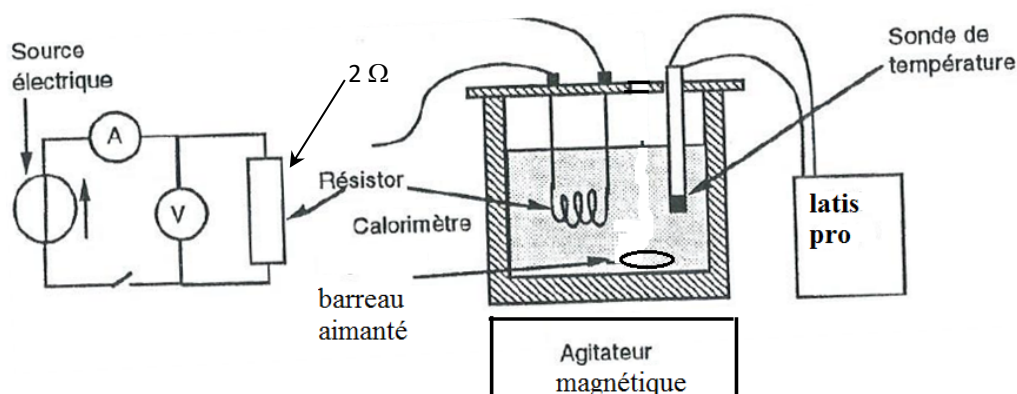
Matériel et produits à disposition :

Matériel	Produits
- Calorimètre avec résistance de $2\ \Omega$ - Agitateur magnétique et barreau aimanté - Alimentation continue - Amperemètre, voltmètre - Sonde de température Latis pro - Balance - Béchers, éprouvettes	- Chlorure d'ammonium solide NH_4Cl - Ammoniaque (solution aqueuse de NH_3) à $C = 1,00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ - Solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl à $C = 1,00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

I- PREMIERE EXPERIENCE : DETERMINATION DE LA CAPACITE THERMIQUE C_{calo} DU CALORIMETRE PAR METHODE ELECTRIQUE

Les enthalpies standard de réaction sont déterminées à partir de réactions chimiques se déroulant dans un calorimètre. Il est tout d'abord nécessaire de déterminer la valeur de la capacité thermique du calorimètre $C_{\text{calo}} = \mu \cdot c_{\text{eau}}$ où μ est la valeur en eau du calorimètre et c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau. Pour cela, on va procéder par méthode électrique.

1- Montage



2- Principe de la méthode

Le passage d'un courant d'intensité constante dans un résistor soumis à une tension continue permet de connaître le travail électrique fourni au calorimètre, à ses accessoires et à l'eau qu'il contient. La mesure de l'élévation de température au cours du temps qui en résulte permet de déterminer la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires quand on connaît celle de l'eau introduite.

Q1- Montrer qu'à pression constante : $(C_{\text{calo}} + m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}}) \cdot (\theta_f - \theta_i) = U \cdot I \cdot (t_f - t_i)$

Avec : U : tension aux bornes du résistor ;

$(t_f - t_i)$: durée de l'expérience ;

m_{eau} : masse d'eau dans le calorimètre ;

I : courant dans le résistor ;

$(\theta_f - \theta_i)$: variation de température au cours de l'expérience ;

$c_{\text{eau}} = 4,185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: capacité thermique massique de l'eau.

3- Manipulation

Le calorimètre n'étant pas parfait, on ne peut éviter les fuites thermiques au cours des mesures. On va essayer de minimiser leur impact en choisissant une température initiale θ_i de la manipulation inférieure à la température ambiante θ_{amb} et une durée d'expérience telle que la température finale θ_f vérifie $\theta_f - \theta_{\text{amb}} \approx \theta_{\text{amb}} - \theta_i$.

➤ Introduire dans le calorimètre une masse d'eau de 200 g (noter la masse exacte m_{eau} introduite dans le calorimètre) et un barreau aimanté.

➤ Préparer le montage et effectuer tous les branchements nécessaires. Mettre en route une agitation modérée dans le calorimètre.

➤ Lancer l'acquisition de la température en fonction du temps sur Latis pro.

➤ A l'aide de l'alimentation continue, appliquer une puissance électrique d'une dizaine de Watt. Noter la valeur de la tension U et de l'intensité du courant I .

➤ Exploiter les résultats obtenus sur Latis pro.

Q2- Calculer la valeur de C_{calo} .

II- 2^{EME} ET 3^{EME} EXPERIENCES : DETERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE DISSOLUTION DU CHLORURE D'AMMONIUM ET DE L'ENTHALPIE STANDARD DE NEUTRALISATION DE NH₃ PAR HCL

1- Principe de la méthode

Par des mesures calorimétriques on va mesurer l'enthalpie standard de la réaction de dissolution $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$ du chlorure d'ammonium, ainsi que l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{\text{ab}}$ de la réaction acido-basique de neutralisation d'une solution d'ammoniaque NH₃ par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le principe de la méthode employée est décrit ci-dessous.

L'un des réactifs ou une des solutions est en équilibre thermique dans un calorimètre à la température θ_i .

A $t = 0$, on verse le second réactif ou une 2^{nde} solution dans le calorimètre, on agite et on attend que la température se stabilise à la température θ_f .

Les transformations sont totales ou quasi-totales, isobares à pression standard dans un calorimètre donc $Q_p = \Delta H = 0$.

L'enthalpie étant une fonction d'état on peut écrire que $\Delta H = \Delta H_{\text{RC}} + \Delta H_{\text{échauf/refroid}} = 0$.

Où ΔH_{RC} est l'enthalpie de la réaction chimique à la température θ_i (proche de 25°C) et à pression standard, $\Delta H_{\text{RC}} = n \cdot \Delta_r H^\circ$, n étant la quantité de matière du réactif limitant mis en jeu.

Et $\Delta H_{\text{échauf/refroid}}$ est la variation d'enthalpie de l'ensemble du système (calorimètre et accessoires, produits de la réaction, réactifs en excès, solvant...) de capacité thermique $C_{\text{mélange}}$: $\Delta H_{\text{échauf/refroid}} = C_{\text{mélange}} \cdot (\theta_f - \theta_i)$.

Q3- Représenter schématiquement les différentes étapes de la méthode ; on fera apparaître les variations d'enthalpie de chaque étape.

2- Détermination de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$

On cherche à déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium NH₄Cl notée $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$:

$$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$$

➤ Dans le calorimètre contenant encore l'eau préalablement chauffée lors de l'expérience n°1, introduire la sonde de température et mettre en route une agitation modérée. Lancer l'acquisition de $\theta = f(t)$ sur Latis pro.

➤ Peser environ 20 g de chlorure d'ammonium NH₄Cl_(s) dans un bécher. Réduire en poudre fine le chlorure d'ammonium. Verser le sel d'ammonium dans le calorimètre puis fermer le calorimètre. Noter la masse exacte $m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ introduite.

➤ Arrêter l'acquisition quand la température se stabilise à la température θ_f .

➤ Vider le contenu du calorimètre, le rincer et le sécher.

Q4- Donner l'expression de $C_{\text{mélange}}$ en fonction des données dans le mode opératoire.

Indication : On supposera que la capacité thermique massique de toute solution aqueuse est égale à celle de l'eau soit $C_{\text{eau}} = 4,185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Q5- A l'aide des valeurs de θ_i et θ_f , déterminer la valeur de l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium NH₄Cl $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$.

Donnée : $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3- Détermination de l'enthalpie standard de la réaction acido-basique de neutralisation de NH_3 par HCl $\Delta_r H^\circ_{ab}$

On cherche à déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction acido-basique de neutralisation de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique notée $\Delta_r H^\circ_{ab}$: $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

- Introduire 200 g de la solution d'ammoniaque NH_3 à $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le calorimètre. Noter la masse exacte introduite m_1 . Mettre en route une agitation modérée dans le calorimètre.
- Introduire la sonde de température dans le calorimètre et lancer l'acquisition de $\theta = f(t)$ sur Latis pro.
- Introduire 200 g de solution d'acide chlorhydrique à $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le calorimètre puis fermer le calorimètre. Noter la masse exacte introduite m_2 .
- Arrêter l'acquisition quand la température se stabilise à la température θ_f .
- Vider le contenu du calorimètre, le rincer et le sécher.

Q6- Donner l'expression de $C_{\text{mélange}}$ en fonction des données dans le mode opératoire.

Indications : On considèrera que les solutions ont la même masse volumique que l'eau, à savoir $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$. On supposera que la capacité thermique massique de toutes les solutions est égale à celle de l'eau soit $c_{\text{eau}} = 4,185 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Q7- A l'aide des valeurs de θ_i et θ_f , déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction acido-basique de neutralisation de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique notée $\Delta_r H^\circ_{ab}$.

III- BILAN : CALCUL DE L'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DU CHLORURE D'AMMONIUM $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$

On montre que :

$$\Delta_r H^\circ_{\text{diss}} = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$$

$$\Delta_r H^\circ_{ab} = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+(\text{aq})) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{aq})) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{aq}))$$

Q8- Calculer l'enthalpie standard de formation du chlorure d'ammonium $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$.

Q9- Mutualiser les n valeurs de $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$ obtenues par les différents groupes d'élèves et calculer l'enthalpie standard de formation moyenne du chlorure d'ammonium avec son incertitude-type. Comparer à la valeur de la littérature ($\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}) = -314,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en calculant le z-score.

Paillasse							
$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$							

➤ Valeur moyenne des mesures de $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$: $\overline{\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})} =$

➤ Ecart-type expérimental : σ_{n-1} (ou s_{exp}) =

➤ Incertitude-type sur la valeur moyenne de $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})$: $u(\overline{\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} =$

➤ Ecriture du résultat :

➤ z-score : $\frac{|\overline{\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})} - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})_{\text{littérature}}|}{u(\overline{\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)})})} =$