TP N°1 : Détermination expérimentale des Enthalpies des réactions

I. Partie théorique

I. 1. Généralités

Les réactions chimiques (système thermodynamique) s'effectuent soit avec *dégagement* ou avec *absorption* de chaleur : les premières s'appellent *exothermiques*, les secondes *endothermiques*. La quantité de chaleur dégagée (ou absorbée) est appelée effet thermique de la réaction. S'il s'agit d'une chaleur dégagée, par convention, sa valeur est négative, par contre s'il s'agit d'une chaleur absorbée sa valeur est positive.

Si un corps chaud, de température T_1, est en contact avec un corps froid, de température T_2, on obtient à l'équilibre thermique une température T des deux corps telle que : $T_2 < T < T_1$
On déduit qu'il y a transfert de la chaleur du corps chaud vers le corps froid.
Mélangeons une masse m_1 d'un liquide, à une température T_1, et une autre masse m_2 du même liquide, à une température T_2. Si la température à l'équilibre est T, on aura la relation suivante :

$$m_1 (T_1 - T) = m_2 (T - T_2)$$

La quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la masse et à la variation de température.
Cette relation ne s'applique pas si on mélange deux liquides différents : la nature du liquide intervient.
Il existe donc un coefficient « c » caractéristique de la substance et qui influe sur la chaleur échangée.

$$Q = c.\, m.\, \Delta T$$

Q : chaleur échangée (KJ)
m : masse du corps (Kg)
ΔT : variation de température

On voit que le coefficient $c = \dfrac{Q}{m.\Delta T}$ n'est autre que la chaleur par degré et par unité de masse, c'est la chaleur massique (ou chaleur spécifique). L'unité de **« c »** est KJ. $kg^{-1}.°C^{-1}$ dans le système S. I. On utilise souvent : kcalorie. $kg^{-1}.°C^{-1}$.
On pose : c = 1 Kcal. $kg^{-1}.°C^{-1}$, soit 4,185 KJ. Kg^{-1}. $°C^{-1}$ pour l'eau liquide à 25°C sous une atmosphère.
Dans l'expression $Q = c.\, m\, .\Delta T$, le produit « m . c » est appelé capacité calorifique.

I. 2. Calorimètre adiabatique

La calorimétrie est la mesure des transferts thermiques. Elle s'effectue dans des enceintes appelées **calorimètres**.

Le calorimètre est un instrument thermiquement isolé, utilisé pour mesurer la quantité de chaleur fournie ou reçue par un corps. Le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur (système adiabatique : $\Sigma Q_i = 0$).

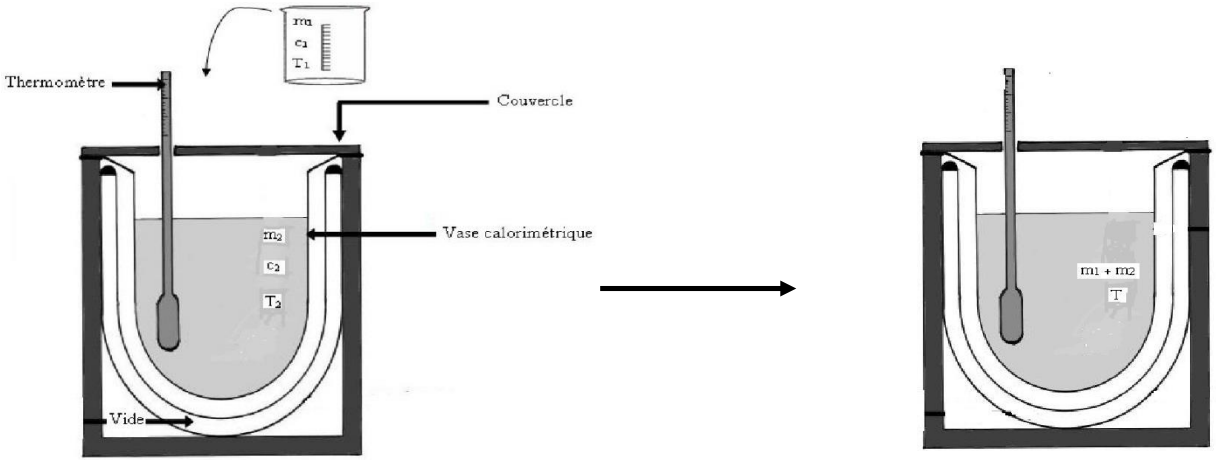
Exemple

Dans un calorimètre usuel un corps chaud, de masse m_1 et de température initiale T_1, cède de la chaleur à un corps froid, de masse m_2 et de température initiale T_2. On appelle C la capacité calorifique du calorimètre et T la température du système à l'équilibre (voir le schéma ci-dessous). La chaleur cédée par le corps chaud est gagnée par le corps froid et par l'appareil lui-même.

$$Q_{corps\ chaud} + Q_{corps\ froid} + Q_{calorimètrte} = 0$$

$$m_1\, c_1\, (T - T_1) + m_2\, c_2\, (T - T_2) + C_{cal}\, (T - T_2) = 0$$

Cette équation d'échange est appelée équation calorimétrique.



I. 3. Enthalpie de dissolution

On appelle une enthalpie de dissolution la chaleur qui accompagne la dissolution d'une mole d'une substance présente dans une quantité déterminée d'un solvant.

$$\Delta H_d = Q / n$$

ΔH_d : enthalpie de dissolution
Q : chaleur de la réaction
n : nombre de moles du soluté

<u>Remarque</u>

Par convention, si un système dégage de la chaleur, son enthalpie diminue ($\Delta H < 0$) : **réaction exothermique**. S'il absorbe de la chaleur, son enthalpie augmente ($\Delta H > 0$) : **réaction endothermique**.

II. Partie expérimentale

II. 1. But

L'expérimentation comportera les parties suivantes :

- Détermination de la capacité calorifique du calorimètre,
- Détermination de l'enthalpie de dissolution d'un sel (NaCl),
- Détermination de la chaleur de dissolution d'une base (NaOH).

II. 2. Matériels et réactifs

Matériels
- Calorimètre équipé d'un thermomètre et d'un agitateur,
- Une plaque chauffante,
- Un Becher en pyrex,
- Verre de montre,
- Eprouvette graduée,
- Balance analytique,
- Pipette graduée.

Réactifs
- NaCl et NaOH.

II. 3. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre

II. 3.1. Principe de la manipulation

On introduit dans le calorimètre de l'eau chaude et en utilisant l'égalité entre la chaleur cédée de l'eau et de la chaleur reçue du calorimètre, on peut calculer C_{cal}.

II. 3. 2. Mode opératoire

- Noter la température initiale du calorimètre Ti,
- A l'aide d'une éprouvette graduée, verser 100 ml d'eau dans un bécher,
- Chauffer cette eau jusqu'à une température voisine de 40 °C,
- Mesurer la température T_0 de l'eau chaude et verser immédiatement dans le calorimètre,
- Agiter doucement et noter la température T_f du mélange.

On détermine la capacité calorifique du calorimètre C_{cal} à partir de l'égalité entre la quantité de chaleur reçue du calorimètre et la quantité de chaleur cédée de l'eau.

Dans un calorimètre adiabatique :

$$\sum Q_i = 0 \Longrightarrow \Sigma\ m_i c_i (T_f - T_i) = 0 \Longrightarrow Q_{eau\ chaude} + Q_{calorimètre} = 0$$

$$m_{eau}\, c_{eau} (T_f - T_0) + C_{cal} (T_f - T_i) = 0 \Longrightarrow C_{cal} = m_{eau}\, c_{eau} [(T_f - T_0) / (T_f - T_i)]$$

m_{eau}: masse de l'eau (Kg)
c_{eau}: chaleur spécifique de l'eau (c_{eau} = 1 Kcal. $kg^{-1}.°C^{-1}$= 4,185 KJ. Kg^{-1}. $°C^{-1}$)
C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre
T_f : température à l'équilibre
T_i : température initiale de calorimètre
T_0 : température initiale de l'eau

II. 3. 3. Questions

- Faire le schéma du calorimètre.
- Calculer C_{cal} en l'exprimant en Kcal. $kg^{-1}.°C^{-1}$= 4,185 KJ. Kg^{-1}. $°C^{-1}$.

II. 4. Détermination de l'enthalpie de dissolution

II. 4. 1. Principe de la manipulation

On dissout une certaine quantité d'une substance dans un solvant contenu dans un calorimètre. A partir de ΔT mesurée, on calcul ΔH. Le processus peut être exothermique ou endothermique.

II. 4. 2. Détermination de l'enthalpie de dissolution du chlorure de sodium (NaCl)

II. 4. 2. 1. Mode opératoire

- Peser à l'aide de la balance une quantité de sel (NaCl) comprise entre 8-10 grammes,
- Mettre 100 ml d'eau distillée dans le calorimètre et noter la température initiale Ti (°C),
- Ajouter la quantité de sel pesée dans le calorimètre,
- Agiter pendant 1 minute et noter la température maximale au minimale T_f (°C).

$$Q_{dissolution} = -(C_{calorimètre} + C'_{solution})(T_f - T_i)$$

$C_{calorimètre}$: capacité calorifique du calorimètre
$C'_{solution} = (m + m_{eau}).\ c_{solution}$ (on suppose que $c_{solution} = c_{eau}$)
m : masse de la substance dissoute en (Kg)
m_{eau} : masse de l'eau (Kg)

II. 4. 2. 2. Questions

- Calculer $Q_{dissolution}$ pour la quantité de sel pesée (Kcal et KJ).
- Calculer $\Delta H_{dissolution}$ en Kcal $mole^{-1}$ et KJ $mole^{-1}$.
- Préciser si la réaction est exothermique ou endothermique.

II. 4. 3. Détermination de l'enthalpie de dissolution de l'hydroxyde de sodium (NaOH)

II. 4. 3. 1. Mode opératoire

- Peser à l'aide de la balance 6 g de NaOH,
- Mettre 100 mL d'eau distillée dans le calorimètre et noter la température initiale Ti (°C),
- Ajouter la quantité de NaOH pesée dans le calorimètre,
- Agiter pendant 1min et noter la température maximale au minimale T_f (°C).

II. 4. 3. 2. Questions

- Calculer $Q_{dissolution}$ pour la quantité de NaOH pesée (Kcal et KJ).
- Calculer $\Delta H_{dissolution}$ en Kcal $mole^{-1}$ et KJ $mole^{-1}$.
- Préciser si la réaction est exothermique ou endothermique.
- Comment peut-on- expliquer l'effet endothermique et exothermique lors de la dissolution d'une substance ?