

[CH1] Détermination d'une enthalpie d'hydratation par calorimétrie

# Principe / Aspect théoriques / Questions préliminaires	
<p>Définir hydratation (+ processus physico-chimique associés + formule de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)</p> <p>Un sel est un cristal constitué d'un empilement régulier d'anions et de cations, dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques. L'hydratation d'un sel consiste en l'incorporation de molécule d'eau au sein de la structure cristalline.</p>	
<p>Réaction chimique associé à l'hydratation d'une mole de de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ anhydre</p> <p>$\text{CaCl}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (hydratation du sel)</p>	
<p>Définir dissolution (+ processus physico-chimiques associés)</p> <p>La dissolution d'un sel ionique tel que CaCl_2 (anhydre ou hydraté) dans l'eau consiste en un affaiblissement des liaisons ioniques du fait de la valeur élevée de la constante diélectrique de l'eau qui conduit à une séparation des ions et leur stabilisation dans l'eau par solvatation, c'est-à-dire création d'interactions ion-dipôle du fait de la polarité des molécules d'eau.</p>	
<p>Réaction dissolution totales :</p> <p>$\text{CaCl}_{2(\text{s})} + 300 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 300 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (dissol-1)</p> <p>$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 298 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 300 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (dissol-2)</p>	
<p>Cycle thermo.</p>	
<p>Relation entre $\Delta_{\text{hydra}} H_T$, $\Delta_{\text{dissol}_2} H_T$ et $\Delta_{\text{dissol}_1} H_T$</p> <p>Enthalpie (fonction état), sa variation ne dépend pas du chemin suivi, uniquement fin et début. En particulier la variation enthalpie au cours d'un cycle est nulle.</p> <p>$\Delta_{\text{hydra}} H_T + \Delta_{\text{dissol}_2} H_T - \Delta_{\text{dissol}_1} H_T = 0$</p>	

# Mode Opérateur :(Utile / Exact / Complet/ succins/ Clair et Accessible (Qui, Quoi, Comment, Quand))	
Liste de matériel / Liste de réactif	
Précautions spécifiques	
Schémas des dispositifs expérimentaux annotés	
Explications et descriptions	

Résultats / Discussions

Partie : Dissolution du sel anhydre $\text{CaCl}_2(\text{s})$ - Détermination de $\Delta_{\text{dissol}_1} H_T$

Masse eau introduite dans calorimètre + incertitude :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 540 \pm 0,2 \text{ g}$$

$$\rightarrow m(\text{H}_2\text{O})_{\text{réelle}} = \text{****}$$

Masse de CaCl_2 anhydre dans calorimètre + incertitude :

$$m(\text{CaCl}_2) = 0,1 * 110,98 = 11,0980 \pm 0,0002 \text{ g (balance de précision)}$$

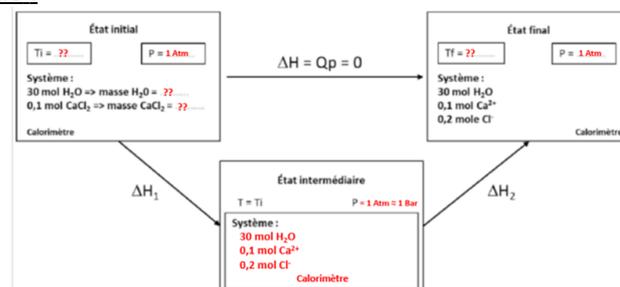
$$\rightarrow m(\text{CaCl}_2)_{\text{réelle}} = \text{****}$$

Pertes : $m_{\text{perdu}} = ???$

Tracer : $\theta = f(t)$ (pertinence du graphique, unités, titre axe, choix échelle ...)

Déduire : températures initiale T_i et finale T_f

Cycle thermodynamique :



Expression de ΔH_1 et ΔH_2 ($\mu = 35 \pm 5 \text{ g}$)

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

$$1\text{-Dissolution : } \Delta H_1 = n(\text{CaCl}_2) * \Delta_{\text{dissol}_1} H_T$$

$$2\text{-Augmentation T : } \Delta H_2 = [\mu \text{Cp}(\text{H}_2\text{O})].\Delta T + [n(\text{Ca}^{2+}) \text{Cp}(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Cl}^-) \text{Cp}(\text{Cl}^-) + n(\text{H}_2\text{O}) \text{Cp}(\text{H}_2\text{O})].\Delta T$$

$$\Delta_{\text{dissol}_1} H_T \approx [-75,9 ; -78,3] \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Écart température } \approx + [3,2 ; 3,3]^\circ\text{C, exothermique)}$$

Influence de T° sur $\Delta_{\text{dissol}_1} H_T$ dans la gamme de T étudiée. (Comparaison avec autres binômes) :

Écart enthalpie dissolution ?

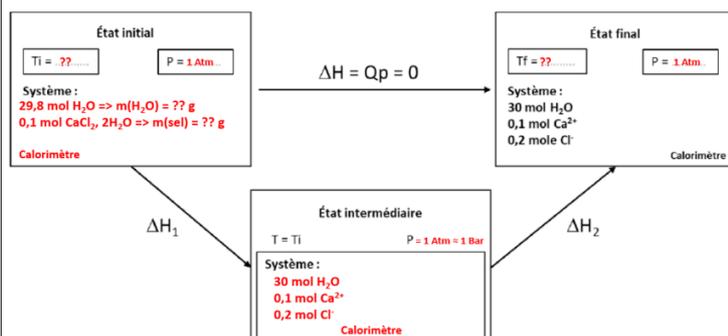
Approximation d'Ellingham, néglige influence de température sur les enthalpies standard de réaction sur tout intervalle de T sur lequel changement d'état intervient

Partie : Dissolution sel hydraté $\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ - détermination de $\Delta_{\text{dissol}_2} H_T$

Proposer un protocole pour le sel anhydre (Appel enseignant, notation inclus dans Mode Opératoire)

Expliciter clairement les hypothèses formulées pour la démarche

Masses à introduire ?



$$\Delta H_3 + \Delta H_4 = 0$$

$$1\text{-Dissolution : } \Delta H_3 = n(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) * \Delta_{\text{dissol}_2} H_T$$

$$2\text{-Augmentation T : } \Delta H_4 = [\mu \text{Cp}(\text{H}_2\text{O})].\Delta T + [n(\text{Ca}^{2+}) \text{Cp}(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Cl}^-) \text{Cp}(\text{Cl}^-) + n(\text{H}_2\text{O}) \text{Cp}(\text{H}_2\text{O})].\Delta T$$

$$\Delta_{\text{dissol}_2} H_T \approx [-42,7 ; -45,1] \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Écart température } \approx + [1,8 ; 1,9]^\circ\text{C, exothermique)}$$

Partie : Détermination de $\Delta_{\text{hydra}} H_T$

Hypothèses :

$$P \approx P^\circ = 1\text{bar} \approx 1\text{atm}$$

Cp indépendantes de T

Réactions de dissolutions des sels totales

Réactifs introduits en quantités strictes (pas d'eau en excès)

$$\Delta_{\text{hydra}} H_T = \Delta_{\text{dissol}_1} H_T - \Delta_{\text{dissol}_2} H_T \approx [-30,8 ; -35,6] \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calculer valeur $\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}}$ théorique (Loi de Hess) :

$$\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}} = 298\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 1 * \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) - 1 * \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 300\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}} = -35,1 \pm 0,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calculer valeur $\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}}$ théorique (Loi de Hess) :

$$\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}} = 298\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 1 * \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}) - 1 * \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 300\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}} = -35,1 \pm 0,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Identifier source incertitude (température, précision de 0,1°C)

Estimer incertitude expérimentale sur $\Delta_{\text{hydra}} H_{298\text{K}}$ (simplification car $\Delta T \gg$)

Comparaison Ex /théo. : forte incertitude associée aux mesures, l'accord théo./exp. satisfaisant

Introduction rigoureuse de 0,1mol de sel, 30 et 29,8 mol d'eau dans le calorimètre, exacte ?

(En pratique difficile à réaliser. S'assurer eau est en excès pour dissocier tout le sel)

Discussion influence du non-respect de la stœchiométrie

Conclusion / Perspectives / Ouverture