

Sujet Centrale Corrigé

Autour du chlorure de calcium

Calorimétrie, complexométrie, conductimétrie

Le chlorure de calcium CaCl_2 est un composé très utilisé : dégivrage/dépoussiérant ; additif alimentaire (conservation du croquant des cornichons), desséchant.

On souhaite déterminer l'enthalpie de dissolution du chlorure de calcium anhydre. Cependant, vu que le chlorure de calcium est potentiellement hydraté, l'étude calorimétrique ne suffit pas, un dosage est alors nécessaire afin de connaître la quantité de chlorure de calcium.

A Détermination du transfert thermique

A.I Détermination de la valeur en eau du calorimètre

On rappelle que la valeur en eau μ d'un calorimètre est la masse d'eau correspondante à sa capacité thermique.

Q.1. Proposer un protocole permettant de déterminer la valeur en eau du calorimètre.

Solution :

- Peser avec la balance exactement environ $m_1 = 200$ g d'eau froide du robinet dans un bécher de 250 mL.
- Verser l'eau dans le calorimètre et relever la température T_1 une fois celle-ci stabilisée.
- Peser avec la balance exactement environ $m_2 = 200$ g d'eau chaude dans un bécher de 250 mL.
- Mesurer rapidement la température T_2 de l'eau chaude directement dans le bécher.
- Verser l'eau chaude dans le calorimètre puis le fermer.
- Agiter et attendre que la température se stabilise à T_f .

Appel 1 : Faire valider le protocole proposé.

Mettre en œuvre le protocole proposé et validé par l'examineur.

Q.2. Déterminer la valeur en eau du calorimètre utilisé.

Solution : On considère le système (eau froide + eau chaude + calorimètre). Au global, on suppose que la réaction est adiabatique et isobare. Ainsi par le premier principe : $\Delta H = Q_p = 0$.

Or, dans le système, il y a des variations d'enthalpie :

- eau froide : $\Delta H_f = m_1 c_{pm}(T_f - T_1)$;
- calorimètre : $\Delta H_k = C_{cal}(T_f - T_1)$; (oui k pour calorimètre)
- eau chaude : $\Delta H_c = m_2 c_{pm}(T_f - T_2)$.

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 0 &= \Delta H = \Delta H_f + \Delta H_c + \Delta H_k \\
 0 &= m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + C_{\text{cal}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2) \\
 C_{\text{cal}} &= -m_1 c_{\text{eau}} - m_2 c_{\text{eau}} \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} \\
 \mu &= \frac{C_{\text{cal}}}{c_{\text{eau}}} = m_2 \frac{T_2 - T_f}{T_f - T_1} - m_1
 \end{aligned}$$

Remarque

La valeur étant très fluctuante d'une expérience à l'autre, il est recommandé (en physique) de faire cette expérience entre 3 et 5 fois.

Remarque

Cette expression de μ étant affreuse (d'un point de vue incertitudes), c'est un exemple parfait pour utiliser un algorithme de Monte-Carlo.

A.II Dissolution du chlorure de calcium

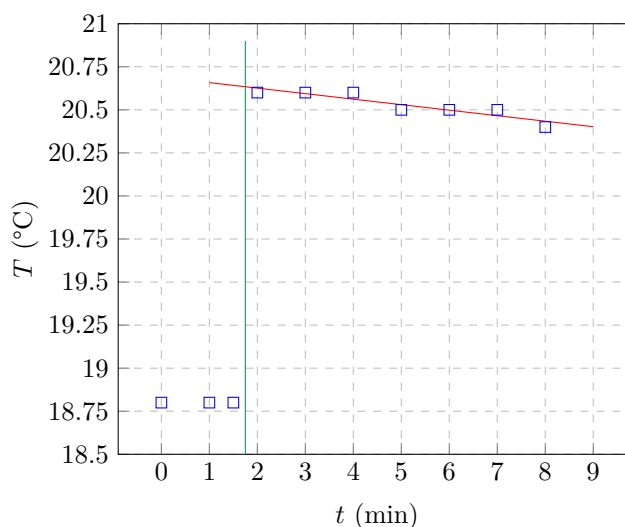
A.II.1 Protocole

- Peser précisément environ $m_{\text{eau}} = 200$ g d'eau et l'introduire dans le calorimètre. Mesurer la température T_i à l'équilibre thermique.
- Déclencher un chronomètre.
- Noter l'instant t_0 de l'ajout d'une masse m précise d'environ 6.0 g de chlorure de calcium CaCl_2 (s).⁽¹⁾
- Relever la température pendant 7 minutes après t_0 toutes les minutes.

A.II.2 Questions

Q.3. A partir de la courbe $T = f(t)$, déterminer la valeur théorique de la température finale en l'absence de pertes thermiques.

Solution : On obtient le graphe suivant⁽²⁾ :



(1). Si le solide est sous forme de gros morceaux, alors on pourra préalablement le réduire en poudre au mortier puis le peser. La dissolution d'une poudre est beaucoup plus rapide que celle de gros morceaux.

(2). Réalisé par Jules & Alexandre, PC* 25-26 Ipesup

La température finale en l'absence de pertes thermiques est définie comme le croisement entre la droite de T pour $t > t_0$, et $t_0 = 1 \text{ min } 45$ ici.

Ainsi, on a $T_f - T_i = 20.6 - 18.8 = 1.8^\circ\text{C}$.

Q.4. Calculer alors le transfert thermique libéré par la dissolution du chlorure de calcium.

Solution : On considère le système (eau + sel + calorimètre). Au global, on suppose que la réaction est adiabatique et isobare. Ainsi par le premier principe : $\Delta H = Q_p = 0$.

Or, dans le système, il y a des variations d'enthalpie :

— Réaction : $\Delta H_{\text{réaction}} (= \Delta_r H^\circ \times n_{\text{CaCl}_2})$

— Changement de température de l'eau et du calorimètre : $\Delta H_{\text{échauffement}} = (\mu + m_{\text{eau}})c_{\text{eau}}(T_f - T_i)$

Ainsi, l'énergie libéré par la réaction est $Q = -\Delta H_{\text{réaction}}$, d'où ⁽³⁾ :

$$Q = (\mu + m_{\text{eau}})c_{\text{eau}}(T_f - T_i) = 2.2 \text{ kJ}$$

Remarque

La valeur théorique est $Q = 4.4 \text{ kJ}$ (si le chlorure de calcium est anhydre).

Questions de l'examineur

$\alpha)$ Questions sur l'expérience :

? La dissolution de ce sel est-elle exothermique ou endothermique ? Est-ce habituel ?

Ici, la dissolution est exothermique, ce qui est assez inhabituel.

Habituellement, la dissolution est endothermique, car on casse des liaisons pour passer du solide au ions aqueux.

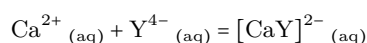
$\beta)$ Questions générales sur la calorimétrie

A.II.3 Préparation de la solution S

- Placer le contenu du calorimètre dans une fiole jaugée de 250 mL, et compléter à l'aide d'eau distillée.
- Cette solution est appelée désormais la solution **S**.

B Détermination de la quantité en ion calcium

Le dosage de l'ion calcium s'effectue à l'aide d'EDTA, notée Y^{4-} . Le calcium forme un complexe avec l'EDTA selon la réaction suivante :



Cependant, aucune espèce de l'équation précédente n'est colorée, il faut utiliser un indicateur coloré. L'indicateur coloré est coloré qu'il soit complexé avec l'ion calcium ou pas. On précise que le complexe calcium-indicateur coloré est moins stable que $[\text{CaY}]^{2-}$.

B.I Choix de l'utilisation de l'indicateur coloré

Le choix de l'indicateur coloré est crucial, cependant le pH aussi car l'indicateur coloré possède des couleurs différentes à différents pH.

On dispose de :

- deux indicateurs colorés : le NET ou l'indicateur de Patton et Reeder
- deux solutions basiques : une solution tampon à pH 10 ou une solution de soude NaOH à 5 mol/L.

(3). Moyenne réalisée sur la promo 25-26 PC* Ipesup

Appel 2 : A l'aide de tubes à essais, déterminer l'indicateur coloré et la solution basique à utiliser pour ce dosage. Expliquer le raisonnement à l'examineur.

Solution : Il faut regarder la couleur de l'indicateur coloré à un certain pH avant et après l'ajout de calcium, ce qui mime la solution avant l'équivalence (quand il y a encore des ions calcium libre) et après l'équivalence (quand il n'y a plus d'ion calcium libre (car tous complexés par l'EDTA), et donc que l'indicateur coloré est non complexé).

Conditions	Couleur sans Ca^{2+}	Couleur avec Ca^{2+}
NET et pH 10	bleu	rose violacé
P & R et pH 10	bleu	violet clair
NET et NaOH 5M	orange (parfois rose)	rose violacé
P & R et NaOH 5M	rose/gris	violet clair

On choisit la différence de couleur la plus visible : l'indicateur de Patton & Reeder avec une solution tampon à pH 10.

Remarque

La couleur du complexe ne dépend bien sûr pas du pH.

B.II Protocole

- Diluer d'un facteur 10 la solution **S** à l'aide de la fiole jaugée de 50 mL.
- Prélever 5 mL de la solution diluée, y introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Ajouter 10 mL de la solution basique choisie, et l'indicateur coloré.
- Doser par une solution d'EDTA à $C_e = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

B.III Questions

Q.5. Calculer la quantité de matière $n_{\text{Ca}^{2+}}$ d'ion calcium dosée.

Solution :

Remarque

En fonction du pH, l'EDTA n'est pas toujours sous la même forme. Pour plus d'explication sur ce dosage avec l'EDTA, on pourra se référer au TP sur l'eau minérale.

On a $V_{eq} = 16.3 \text{ mL}$. A l'équivalence de la réaction de titrage, on a

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = C_e V_{eq} = 8.15 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Remarque

Volume équivalent théorique à 21.6 mL.

Rapport du jury

Beaucoup de candidats ont calculé la concentration, ou encore la quantité totale d'ion calcium dans la solution S, alors que dans les deux cas ce n'était pas la consigne.

Q.6. Calculer l'incertitude-type $u(n_{\text{Ca}^{2+}})$ sur la quantité de matière d'ion calcium dosée.

Solution : On a $u(V_{eq}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}}$ mL. De plus :

$$u(n_{Ca^{2+}}) = n_{Ca^{2+}} \sqrt{\left(\frac{u(C_e)}{C_e}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2} = 8.6 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

Q.7. Calculer une première valeur de l'enthalpie standard de dissociation du chlorure de calcium $\Delta_{diss}H^\circ$.

Solution : On cherche la quantité totale d'ion calcium dans la solution **S**.

- Lors de la dilution, on a prélevé 5 mL sur les 250 mL de la solution **S**, donc on a dosé $5/250 = 1/50$ ème de la solution **S**.
- Puis, de la solution diluée, on a dosé 5 mL sur les 50 mL, soit $1/10$ ème de la solution diluée.

Finalement :

$$n_{Ca^{2+},S} = 500 \times n_{Ca^{2+}} = 4.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \& \quad \Delta_{diss}H^\circ = \frac{-Q}{n_{Ca^{2+},S}} = -53.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque

La valeur tabulée est de $-81.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Questions de l'examineur

? Pourquoi le complexe crée entre le calcium et l'indicateur coloré doit avoir une constante de formation β plus faible que celui entre le calcium et l'EDTA.

| Si le complexe Ca-Ind était plus stable que $[\text{CaY}]^{2-}$, alors l'indicateur coloré serait toujours complexé au calcium, donc on observerait aucun changement de couleur.

? Quel est ce précipité blanc lorsque vous introduisez du calcium dans la solution de soude à 5 mol/L ?

| C'est l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$.

C Détermination de la quantité en ion chlorure

C.I Élaboration du protocole

On souhaite déterminer la concentration en ion chlorure dans la solution **S** à l'aide d'une solution d'ion argent Ag^+ de concentration $C_a = 0.1 \text{ mol/L}$. Le suivi est réalisé à l'aide d'un conductimètre.

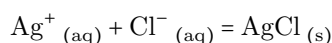
Q.8. Élaborer un protocole permettant de déterminer la concentration en ion chlorure dans la solution **S**.

Solution : On a mis 6 g de CaCl_2 dans 250 mL, soit une concentration théorique en CaCl_2 de 0.216 mol/L , d'où une concentration théorique en Cl^- de 0.432 mol/L .

Remarque

On peut aussi raisonner d'après la quantité d'ion calcium de la partie précédente.

L'équation de dosage est :



d'où la relation à l'équivalence : $C_a V_{eq} = C_{Cl^-} V_0$.

Or, comme on fait un suivi par conductimétrie, on veut un volume équivalent vers 10 mL. Ainsi, on peut prendre V_0 à 2 mL.

Remarque

Autre possibilité : Diluer la solution **S** d'un facteur 4, et doser 10 mL de la solution dosée.

NB : cela revient à doser 2.5 mL de solution **S**, et donc d'avoir un volume équivalent théorique vers 10.8 mL.

Dosage :

- Prélever 2 mL de la solution **S**, l'introduire dans un grand bécher de 250 mL
- Ajouter 100 mL d'eau et la cellule conductimétrique.
- Doser par la solution de nitrate d'argent. Volume équivalent théorique à 8.6 mL.

Appel 3 : Faire valider le protocole proposé.

Mettre en œuvre le protocole proposé et validé par l'examineur.

Solution :

FIGURE 1 – Dosage conductimétrique de la solution **S**

C.II Questions

Q.9. Calculer la quantité de matière n_{Cl^-} en ion chlorure **totale** de la solution **S**.

Solution :

- On a $V_{eq} = 6.8 \text{ mL}$.⁽⁴⁾
- *Détermination de la quantité dosée :* A l'équivalence de la réaction de titrage :

$$n_{\text{Cl}^-, \text{dosé}} = C_a V_{eq} = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- *Détermination de la quantité totale :* On a dosé l'équivalent de 2.5 mL des 250 mL de la solution **S**, soit :

$$n_{\text{Cl}^-} = 100 \times n_{\text{Cl}^-, \text{dosé}} = 6.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Rapport du jury

A l'inverse de la question dans la partie B, ici certains candidats ont oublié de calculer la quantité totale, et se sont arrêtés à la quantité dosée.

Q.10. Calculer l'incertitude-type $u(n_{\text{Cl}^-})$ sur la quantité de matière d'ion chlorure totale de la solution **S**.

Solution : Au total, on a

$$n_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} V_f = \frac{C_a V_{eq}}{V_0} V_f$$

avec :

- $V_f = 250 \text{ mL}$ le volume de la fiole contenant **S**, avec $u(V_f) = \frac{0.15}{\sqrt{3}} \text{ mL}$;

(4). Moyenne réalisée sur la promo 25-26 PC* Ipesup

- $V_0 = 2.0$ mL le volume prélevé de solution **S**, avec $u(V_0) = \frac{0.01}{\sqrt{3}}$ mL ;
- $V_{eq} =$ mL le volume prélevé de solution **S**, avec $u(V_{eq}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}}$ mL.

Ainsi :

$$u(n_{\text{Cl}^-}) = n_{\text{Cl}^-} \sqrt{\left(\frac{u(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2} = 9.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Q.11. Calculer une deuxième valeur de l'enthalpie standard de dissociation du chlorure de calcium $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$. Indiquer la moyenne des deux valeurs trouvées.

Solution :  $n_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{2}$. D'où :

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ = \frac{-Q}{n_{\text{CaCl}_2}} = \frac{-2Q}{n_{\text{Cl}^-}} = -64.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La moyenne est alors : $\frac{-53.9 - 64.7}{2} = -59.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q.12. A l'aide des deux expériences précédentes, conclure si le chlorure de calcium était hydraté ou non. Calculer la masse d'eau présente dans les 6.0 g de chlorure de calcium.

Solution :

- En se basant sur la quantité de calcium : on a $n_{\text{CaCl}_2} = n_{\text{Ca}^{2+}, \text{S}} = 4.08 \times 10^{-2}$ mol, soit une masse de 4.5 g. Ainsi, on aurait environ 1.5 g d'eau.
- En se basant sur la quantité de chlorure : on a $n_{\text{CaCl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{2} = 3.4 \times 10^{-2}$ mol, soit une masse de 3.8 g, donc on aurait 2.2 g d'eau dans les 6.0 g pesés de chlorure de calcium.

Au final, le chlorure de calcium est plutôt très hydraté.

Questions de l'examineur

α) Questions sur l'expérience

 Définir une solution tampon.

| Solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base ou par dilution.

 Interpréter l'allure de la courbe.

| Initialement, la pente est en $\lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ - \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$, alors qu'après l'équivalence, elle est beaucoup plus grande et en $\lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ + \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ$.

 Proposer une autre méthode pour suivre cette réaction.

| Par potentiométrie en utilisant une électrode d'argent.

β) Questions générales sur la conductimétrie

Documents

Document 1 - Données physico-chimiques

- Capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Masses molaires (g/mol) : Cl : 35.5 ; Ca : 40.0
- $pK_s(\text{AgCl}) = 9.7$
- Pour les solutions d'EDTA et de nitrate d'argent, on considérera que $u(C) = C/100$.

Document 2 - Sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Chlorure de calcium		H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Solution d'EDTA	-	-
Nitrate d'argent (0.1M)	 	H315: Provoque une irritation cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.