

# Travaux Pratiques de Chimie

Lycée  
Charlemagne  
Paris

**MP**

2 heures

Calculatrices autorisées

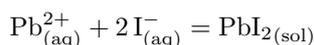
## Relation de Van't Hoff

### Objectif

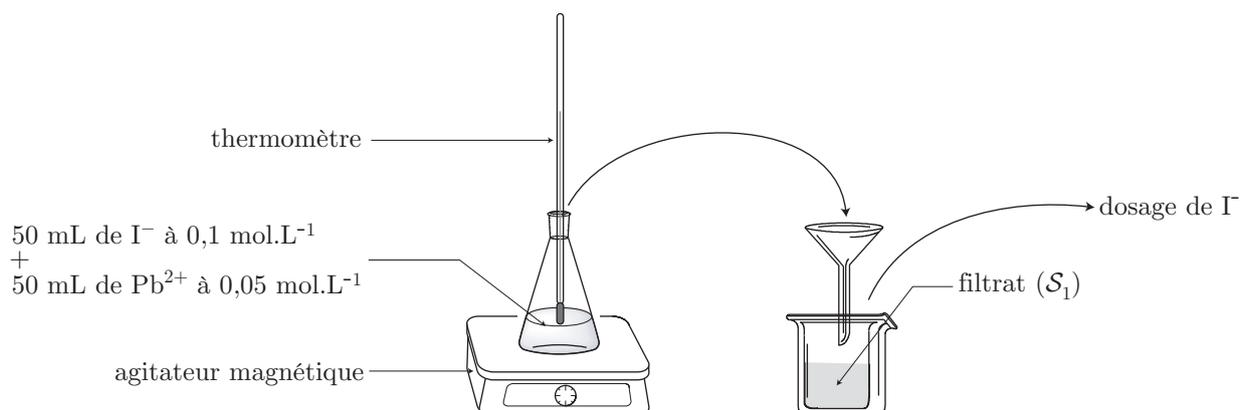
L'objectif de ce TP est l'utilisation de la relation de Van't Hoff en vue de déterminer l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de la réaction de redissolution de l'iodure de plomb.

### I- Présentation

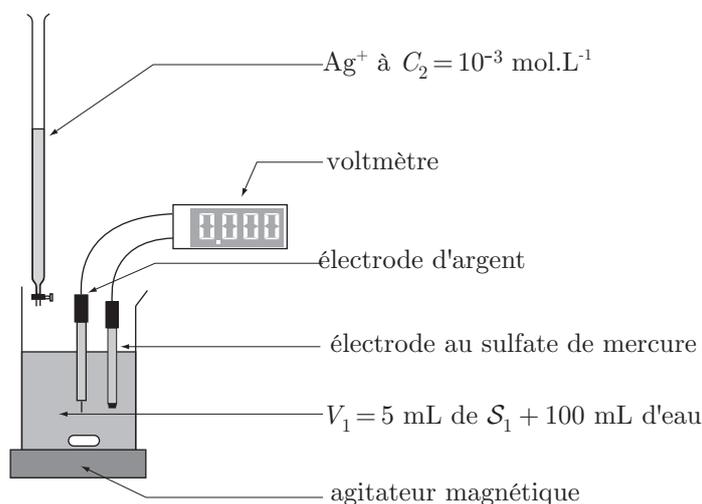
Dans un erlenmeyer vont être mélangés 50 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec 50 mL d'une solution de nitrate de plomb ( $Pb^{2+} + NO_3^-$ ) à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  afin de former un précipité de  $PbI_2$  :



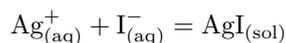
Afin de doser  $I_{(aq)}^-$  restant dans le milieu réactionnel, le précipité sera isolé de la solution par filtration :



Un volume  $V_1 = 5 \text{ mL}$  de filtrat sera alors dosé par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent à  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



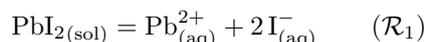
La précipitation de AgI :



sera suivie en mesurant la tension entre une électrode référence au sulfate de mercure (de potentiel fixé et connu) et une électrode d'argent dont le potentiel est donné par la formule de Nernst :

$$E_{\text{Ag}} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C_0} \right) \text{ pour } \text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$$

L'expérience étant réalisée pour deux températures différentes, les mesures permettront une évaluation du produit de solubilité  $K_{s1}$  de  $\text{PbI}_2$  à ces deux températures et donc de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de la réaction de dissolution :



## II- Préparation théorique

- Après avoir mélangé 50 mL d'une solution d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec 50 mL d'une solution de nitrate de plomb à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , il reste dans la solution des ions  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$  à la concentration  $C_1 = [\text{I}_{(\text{aq})}^-]$ . Exprimer le produit de solubilité  $K_{s1}$  de  $\text{PbI}_2$  en fonction de  $C_1$ .

- Après filtration, un volume  $V_1 = 2 \text{ mL}$  du filtrat ( $\mathcal{S}_1$ ) est dosé par des ions  $\text{Ag}^+$  à la concentration  $C_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'électrode d'argent est alors portée au potentiel  $E$ .

On note  $v$  le volume de solution titrante et  $x = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{n_{\text{I}^-}}$  le rapport du nombre de moles d'ions  $\text{Ag}^+$  introduits

dans le récipient du dosage et  $n_{\text{I}^-}$  celui des ions  $\text{I}^-$  qui doivent être dosés (introduits avec l'échantillon de volume  $V_1$ ). On note  $K_{s2}$  le produit de solubilité de AgI à 298 K.

Montrer qu'avant l'équivalence, il existe une constante  $A$  permettant de poser<sup>1</sup> :

$$E(x) = A - 0,06 \log(1 - x) \text{ pour } x < 1$$

Montrer qu'après l'équivalence, tant que  $v \ll 100 \text{ mL}$ , il existe une constante  $B$  permettant de poser :

$$E(x) = B + 0,06 \log(x - 1) \text{ pour } x > 1$$

Déterminer l'expression de  $E_{\text{éq}} = E(x = 1)$  à l'équivalence en fonction de  $\text{p}K_{s2}$  et  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$  puis donner sa valeur numérique (en mV) :

Montrer que lorsque  $v$  devient assez grand, la courbe  $E(x)$  admet une asymptote horizontale  $E_\infty$  dont on donnera l'expression en fonction de  $C_2$ , puis la valeur numérique (en mV).

1. On supposera que  $V_0 = 105 \text{ mL} \gg V_1$  et  $V_0 \gg v$ .

En déduire l'allure de la courbe  $E(x)$

3. Aux températures  $T$  et  $T'$ , les expériences précédentes conduisent aux valeurs numériques  $K_{s1}$  et  $K'_{s1}$  respectivement. Donner l'expression de  $\Delta_r H_1^0$  en fonction de  $T$ ,  $T'$ ,  $K_{s1}$ ,  $K'_{s1}$  et  $R$  (constante molaire des gaz parfaits).

### III- Mesures expérimentales

- ▶ Dans un erlenmeyer de 250 mL, mélanger sous vive agitation 50 mL de solution d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 50 mL de solution de nitrate de plomb à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
Placer le récipient au contact d'un mélange eau+glace et laisser sous vive agitation durant au moins 15 minutes.
- ▶ Arrêter l'agitation, laisser décanter et relever la température  $T$  du milieu réactionnel.
- ▶ Filtrer et récupérer le filtrat dans un bécher.
- ▶ Prélever  $V_1 = 5 \text{ mL}$  du filtrat et le mélanger à 100 mL d'eau dans un bécher servant au dosage des ions  $\text{I}^-$  par une solution de nitrate d'argent à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Plonger dans le mélange une électrode d'argent et une électrode au sulfate de mercure.

Pourquoi utilise-t-on cette électrode de référence plutôt que l'électrode au calomel ?

- ▶ Ajouter progressivement un volume  $v$  de solution titrante et mesurer le potentiel  $E_{\text{Ag}/\text{Ref}}$  de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence. Fournir un tableau de valeurs comprenant également le potentiel  $E_{\text{Ag}/\text{ESH}}$  de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode standard à hydrogène.  
Reporter ces résultats sur un graphe  $E_{\text{Ag}/\text{ESH}} = f(v)$ .
- ▶ Repérer, sur ce graphe, le volume d'équivalence  $v_{\text{éq}}$  et en déduire  $C_1$  (on fera apparaître l'incertitude de cette mesure).

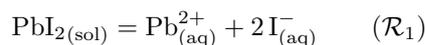
- ▶ Que penser des valeurs  $E_{\text{éq}}$  et  $E_{\infty}$  prévues par la théorie ?

- ▶ Recommencer l'expérience en plongeant le mélange initial dans l'eau chaude et en relevant la température  $T'$  à laquelle se produit la réaction de précipitation de  $\text{PbI}_2$ .

On fournira les courbes, les valeurs expérimentales et l'exploitation de ces valeurs.

## IV- Interprétation

1. À l'aide de la relation de Van't Hoff, donner une estimation expérimentale de l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de la réaction :



2. À l'aide des données tabulées, calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  de cette réaction, à 298 K. Conclure.

## V- Expérience de la «pluie d'or»

### 1. Protocole

On étudie, dans cette partie, une réaction qui a laissé penser aux alchimistes du moyen-âge qu'il était possible de changer du plomb en or par des réactions chimiques.

Dans un tube à essai, mélanger environ <sup>2</sup> 1 mL d'une solution de nitrate de plomb à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et approximativement le même volume d'une solution d'iodure de potassium à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Plonger le tube à essai dans le bain-marie thermostaté (à environ  $80^\circ\text{C}$ ) afin de le chauffer jusqu'à dissolution totale du précipité (si ce n'est pas possible, ajouter un peu d'eau et chauffer à nouveau).

Laisser ensuite refroidir, en plongeant le tube à essai dans l'eau glacée. Quand la solution change d'aspect, la sortir de l'eau glacée et observer ; la «pluie d'or» apparaît.

### 2. Interprétation

À l'aide des données tabulées, établir que la constante  $K_{s1}$  de la réaction  $\mathcal{R}_1$  :



se met sous la forme :

$$\ln K_{s1} = A - \frac{B}{T} \text{ pour } T \in [273 \text{ K}; 373 \text{ K}]$$

et donner les valeurs numériques des constantes  $A$  et  $B$

À l'aide du protocole expérimental, calculer le quotient de réaction  $Q_1$  de  $\mathcal{R}_1$ .

Représenter graphiquement  $\ln K_{s1}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  et faire figurer sur ce graphe la valeur de  $Q_1$ . En déduire une interprétation de l'expérience.

---

2. Environ 1 cm de haut dans le tube à essai.

*Données numériques :*

- ▶ Potentiel standard de l'électrode au sulfate de mercure :  $E_{\text{Ref/ESH}}^0 = 0,6513 \text{ V}$  à 298 K
- ▶ Produit de solubilité de AgI :  $\text{p}K_{s_2} = 16,08$  à 298 K
- ▶ Constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ▶ Potentiel standard du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :  $E_{\text{Ag/ESH}}^0 = 0,80 \text{ V}$  à 298 K
- ▶ Masses molaires :  $M_{\text{KI}} = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (anhydres)
- ▶ Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$ , enthalpies libres standard de formation ( $\Delta_f G^0$ ), entropies molaires  $S_m^0$ , capacités thermiques molaires standard  $C_{pm}^0$  à 298 K :

	$\text{PbI}_2(\text{sol})$	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{I}_{(\text{aq})}^-$
$\Delta_f H^0$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-175	0,92	-56,8
$\Delta_f G^0$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-173,6	-	-
$S_m^0$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	174,9	18,5	106,45
$C_{pm}^0$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	77,4	-	-

## Matériel disponible

POSTES ÉLÈVES

- ▶ 2 erlenmeyers de 250 mL ;
- ▶ 1 agitateur magnétique + 1 barreau aimanté ;
- ▶ 1 éprouvette de 100 mL ;
- ▶ pour filtration : 1 entonnoir + filtres + support ;
- ▶ 1 électrode d'argent + 1 électrode au sulfate de mercure + 1 support ;
- ▶ 1 voltmètre connecté aux électrodes (+ notice) ;
- ▶ plusieurs béchers ;
- ▶ 1 thermocouple ;
- ▶ 1 burette + support ;
- ▶ 1 pipette de 5 mL + propipette ;
- ▶ 2 éprouvettes de 50 mL ;
- ▶ 2 fioles jaugées de 50 mL ;
- ▶ 1 cristallisoire (pour la glace).

DANS LA SALLE

- ▶ 1 solution d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (120 mL par poste) ;
- ▶ 1 solution de nitrate de plomb (II) à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (120 mL par poste) ;
- ▶ 1 solution de nitrate d'argent à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (100 mL par poste) ;
- ▶ 1 solution d'iodure de potassium à  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (5 mL par poste) ;
- ▶ 1 solution de nitrate de plomb (II) à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (5 mL par poste).

