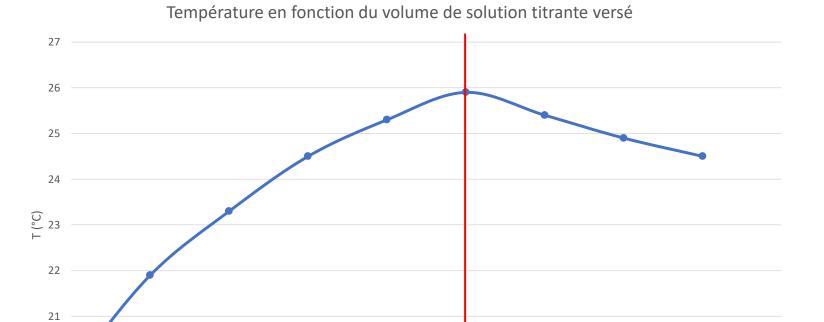
TP 7 B : Titrages calorimétrique et potentiométrique

Partie I : Enthalpie standard de réaction - Titrage calorimétrique Equation bilan de la réaction :

$$HO^- + H^+ = H_2O$$
  $K = 1/K_E = 10^{14}$ 

Espèces spectatrices : Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, qui forment NaCl : Chlorure de Sodium, alias « sel de table »

	HO <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	=	H <sub>2</sub> O
t = 0	C <sub>b</sub>		C <sub>a</sub>		0
t = t <sub>int</sub>	C <sub>b</sub> - ξ		C <sub>a</sub> - ξ		ξ
t = t <sub>f</sub>	C <sub>b</sub> - ξ <sub>f</sub>		$C_a - \xi_f$		ξ <sub>f</sub>



Réaction exothermique (voir enthalpie standard de réaction), puis baisse de température lorsqu'équilibre dépassé : plus de réaction, ajout d'une solution à température ambiante

V (mL)

## Mesures obtenues :

$$V_{\text{\'eq}}$$
 = 50 mL

$$C_b = C_a = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Delta_{r}H = (T_0-T)*C_{eau}/C_{b}x = -76 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Résultat :  $\Delta_r H < 0$  : la réaction est exothermique : en accord avec la courbe

## Partie II : Potentiel standard – Produit de solubilité – Titrage potentiométrique à intensité nulle

Equation bilan de la réaction :

$$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl$$
  $K = 1/K_s = 1/10^{-pKs} = 10^{9,75}$ : réaction totale

Espèces spectatrices : Na<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

	Ag <sup>+</sup>	+	CI <sup>-</sup>	=	AgCl
t = 0	C <sub>a</sub>		$C_s$		0
t = t <sub>int</sub>	C <sub>a</sub> - ξ		C <sub>s</sub> - ξ		ξ
t = t <sub>f</sub>	$C_a - \xi_f$		$C_s - \xi_f$		$\xi_{f}$

Equivalence :  $C_sV_s = C_aV_E$ 

Application numérique :  $V_E = 15 \text{ mL}$ 

Formule de Nernst : 
$$E = E^0 + \frac{0.06}{a} \log \left( \frac{a(ox)^{\nu_{ox}}}{a(red)^{\nu_{red}}} \right)$$

Donc pour cette réaction, 
$$E = E^0 + 0.06 \log(\frac{[Ag^+]}{1})$$

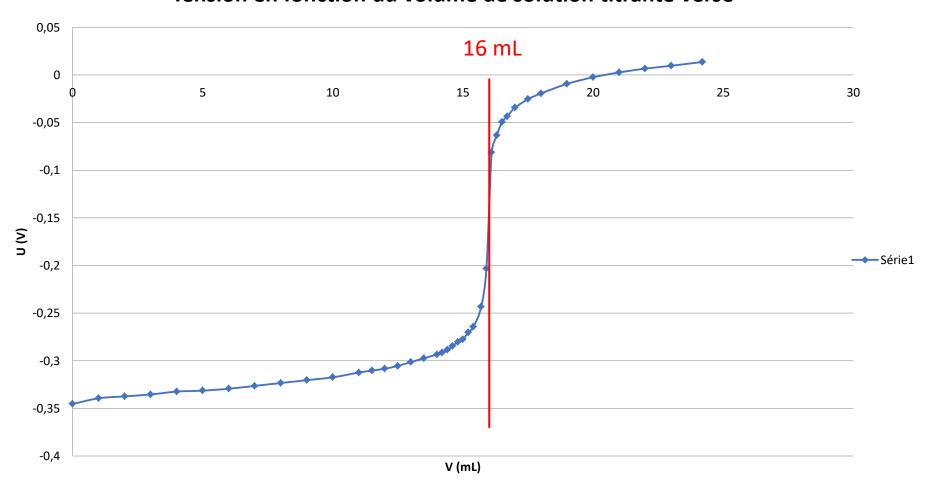
Au cours de la réaction, [Ag+] augmente, donc le potentiel diminue, donc la tension U augmente au cours du titrage. Pour V < Ve : Augmentation faible : la plupart des Ag+

réagit

Pour V > Ve : Augmentation plus forte : les Ag<sup>+</sup> sont

ajoutés sans réagir

## Tension en fonction du volume de solution titrante versé



$$V_{E} = 16,5 \text{ mL}$$

Selon le graphe,

$$V_E = 16 \text{ mL}$$
  
 $C_S = C_a V_e / V_S = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ 

Bilan : Valeurs + ou – en accord avec les valeurs théoriques ( $V_E = 15 \text{ mL}$ ;  $C_S = 15 \text{ mol.L}^{-1}$ )