

# TP 7 – Détermination de l'évolution d'une constante d'équilibre en fonction de la température par l'étude d'une pile

## Problématiques :

- Comment déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en étudiant une pile de concentration et comment déterminer son évolution en fonction de la température ?
- A partir de cette étude, comment déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction ?

## Compétences expérimentales au programme :

Deuxième principe de la thermodynamique appliquée aux transformations physico-chimiques Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.	Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
Réactions d'oxydo-réduction / Electrochimie Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Mettre en œuvre des piles. Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
Thermodynamique de la transformation chimique Mesures de grandeurs électriques : tension électrique.	Mettre en œuvre des mesures de grandeurs physiques pour déterminer la composition d'un système chimique.
Mesurer une température. Mesures de grandeurs en chimie : Mesurer un volume.	Mettre en œuvre un capteur de température. Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Distinguer les instruments de verrerie In et Ex.

## Objectifs :

1. Mettre en œuvre une pile de concentration et mesurer sa fém en fonction de la température.
2. Exploiter les résultats pour déterminer l'évolution d'un produit de solubilité en fonction de la température et en déduire les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  associées à la réaction de dissolution.

◆ A faire pour la séance de TP :

✓ Lire entièrement le sujet et répondre aux questions ↗

## ◆ Données sur les composés :

Solution de nitrate d'argent ( $Ag^+, NO_3^-$ )



Mentions de danger	
H272	Peut aggraver un incendie; comburant.
H290	Peut être corrosif pour les métaux.
H314	Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Conseils de prudence	
P221	Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles.
P280	Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
P273	Éviter le rejet dans l'environnement.
P301+P330+P331	EN CAS D'INGESTION: rincer la bouche. NE PAS faire vomir.
P305+P351+P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P308+P310	EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

$AgCl_{(s)}$  : précipité très peu soluble dans l'eau et photosensible i.e. qui réagit en présence de lumière en noircissant.

#### ◆ Données numériques :

Constante de Faraday :  $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$

À 298K :

$$E^0(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80 \text{ V} ; pK_s(AgCl_{(s)}) \approx 9,5$$

	$AgCl_{(s)}$	$Ag^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-125,4	105,3	-166,8
$S_m^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	96,1	72,6	56,4

## A) Montage expérimental

### 1) Pile de concentration

Liste de matériel (*nécessaire et suffisant*) :

Solutions à 0,01 mol/L de :

- nitrate d'argent ( $Ag^+, NO_3^-$ )
- chlorure de potassium ( $K^+, Cl^-$ )

Pont salin (SANS ions chlorure)

Glace pilée

Papier aluminium

Cristallisoir Pyrex 1 L

2 éprouvettes graduées de 100 mL

Eprouvette graduée de 10 mL

2 erlenmeyers 100 mL

Plaque chauffante avec agitation magnétique

3 barreaux aimantés (1 gros + 2 moyens)

Millivoltmètre :

précision = (0,1% + 2)

2 électrodes d'argent

2 sondes thermométriques :

précision = 0,6 °C

On considère la pile de concentration ainsi constituée :

Erlenmeyer 1 : 100 mL de solution de nitrate d'argent

Erlenmeyer 2 : 100 mL de solution de chlorure de potassium + 10 mL de solution de nitrate d'argent

1 électrode d'argent dans chaque erlenmeyer

1 pont salin entre les deux erlenmeyers

☞ 1. Montrer que la mesure de la force électromotrice de cette pile permet de déterminer le produit de solubilité  $K_s$  de  $AgCl_{(s)}$ .

### 2) Montage complet

☞ 2. D'après la liste de matériel, proposer un schéma de montage complet permettant d'étudier  $K_s = f(T)$ .

☞ Après validation de votre schéma de montage, mettre en œuvre le protocole fourni, *vous relèverez les mesures dans un tableur (enregistrez régulièrement !)*.

## B) Exploitation des résultats

☞ 3. A partir des mesures du tableur, calculer le produit de solubilité  $K_s$  aux différentes températures. Analyser les résultats.

☞ 4. Comment exploiter les valeurs de  $K_s$  obtenues pour les différentes températures pour déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction de dissolution de  $AgCl_{(s)}$  ?

☞ Après validation, mettre en œuvre la méthode proposée à la Q4, enregistrer le fichier et imprimer la courbe de coordonnées appropriées.

☞ 5. Noter les valeurs de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ . Analyser les résultats. *On négligera les incertitudes sur les concentrations des solutions.*