

**TP DE CHIMIE N°2 : ETUDE DE L'ÉVOLUTION DE LA VALEUR D'UNE CONSTANTE
THERMODYNAMIQUE D'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
DETERMINATION DE GRANDEURS STANDARD DE REACTION**

Extrait du programme officiel :

Nature, méthode, notions et contenus	Capacités exigibles
Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
<ul style="list-style-type: none"> Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. 	<ul style="list-style-type: none"> Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

L'eau de chaux est une solution aqueuse contenant des ions calcium Ca^{2+} et des ions hydroxyde OH^- . On l'obtient par dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Lorsque la solution est saturée en solide $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$, elle est siège d'un équilibre : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$.

La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction s'appelle la constante de solubilité de l'hydroxyde de calcium et est notée K_s ou plus simplement K° .

L'objectif du TP est d'étudier l'influence de la température sur la constante thermodynamique d'équilibre K° de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ dans l'eau $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$ et de déterminer expérimentalement l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction ainsi que son entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

Données thermodynamiques :

Composé i	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ_i$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 543,0	- 229,9	- 986,1
$S_m^\circ_i$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 53,1	- 10,8	83,4

Conductivités ioniques molaires limites à 25 °C :

Composé i	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$\text{OH}^-_{(aq)}$
λ°_i en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	35,0	7,6	11,9	19,9

I- PREPARATION THEORIQUE

Q1- On considère la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium dans l'eau : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$.
A l'aide des données de la littérature données page 1, calculer les valeurs attendues de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour cette réaction.

Pour déterminer les valeurs expérimentales de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, on étudie la réaction précédente à différentes températures.

On dispose de 4 solutions saturées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ réalisées à 4 températures T différentes : 25 °C, 50 °C, 75 °C et 100 °C. Elles ont été préparées de la façon suivante : 5 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide ont été introduits dans 2 L d'eau distillée et agités à la température T pendant 24 h afin d'obtenir une solution saturée. La solution est ensuite filtrée et vous est mise à disposition.

Q2- Faire un tableau d'avancement pour la réaction : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^{-}_{(aq)}$.

Définir la solubilité s de l'hydroxyde de calcium. La relier aux concentrations en Ca^{2+} et OH^{-} dans une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide.

Q3- Exprimer $K^\circ(T) = Q_{r,eq}$ en fonction de s .

Par conséquent, en dosant les ions OH^{-} de chacune des 4 solutions saturées, on a accès à s puis à $K^\circ(T)$.

Q4- Connaissant les valeurs de K° à différentes températures T , quel tracé faudra-t-il faire afin de déterminer expérimentalement les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$?

Pour déterminer la concentration en ions hydroxyde OH^{-} dans chacune des 4 solutions saturées, et donc en déduire la valeur de la solubilité s pour chacune des 4 températures T , puis les valeurs de $K^\circ(T)$, on va procéder à un titrage acido-basique des ions hydroxyde OH^{-} contenus dans chaque solution saturée par les ions H_3O^{+} d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le titrage sera suivi par conductimétrie.

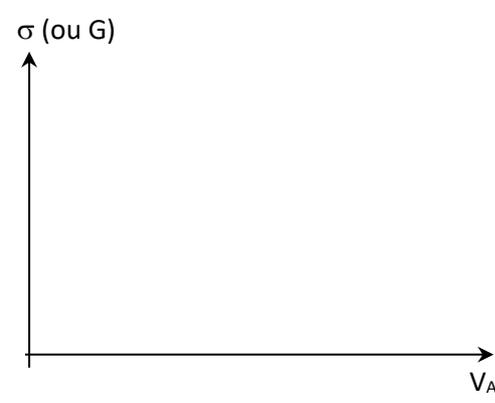
Le protocole sera le suivant :

- Remplir une burette (préalablement rincée à l'eau distillée et conditionnée) de la solution titrante d'acide chlorhydrique à $C_A = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Dans un bécher, introduire $V = 15,0 \text{ mL}$ de solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ préparée à la température T (volume prélevé à la pipette jaugée préalablement rincée à l'eau distillée et conditionnée), puis environ 150 mL d'eau distillée.
- Plonger une cellule conductimétrique dans le bécher contenant la solution à doser.
- Procéder au titrage conductimétrique : mesurer la valeur de la conductivité σ (ou de la conductance G) de la solution dans le bécher tous les 1 mL de solution titrante versée et tracer le graphique $\sigma = f(V_A)$ (ou $G = f(V_A)$).

Q5- Faire un schéma du montage du dosage. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage. Ecrire la relation à l'équivalence et en déduire l'expression de la concentration $[\text{OH}^-]$ dans la solution titrée en fonction de C_A , $V_{A\text{eq}}$ et V .

Q6- Prévoir l'allure de la courbe de titrage conductimétrique en complétant le tableau ci-dessous dans lequel on précisera si les quantités de matière des ions augmentent, diminuent, sont négligeables ou sont constantes.

Quantité de matière des ions	H_3O^+	Cl^-	OH^-	Ca^{2+}	Prévision de l'évolution de σ (ou G)
$V_A \leq V_{A\text{eq}}$					
$V_A \geq V_{A\text{eq}}$					



II- PARTIE EXPERIMENTALE : ETUDE DE L'INFLUENCE DE T SUR K°

Pour gagner du temps, chaque binôme ne réalise le titrage que d'une seule solution saturée parmi les 4 solutions à disposition.

➤ Réaliser le titrage conductimétrique de $V = 15,0$ mL de la solution saturée préparée à la température T qui vous est proposée en suivant le protocole expérimental présenté page 2. Noter la valeur de cette température T :

➤ Coller la courbe de titrage conductimétrique obtenue en haut de la page 4.

Q7- A l'aide de la valeur du volume équivalent, calculer la concentration en ions OH^- dans la solution saturée préparée à la température T . En déduire la valeur de la solubilité puis la valeur de K° à cette température T .

III- MISE EN COMMUN DES RESULTATS ET CALCUL DE L'ENTHALPIE STANDARD DE REACTION ET DE L'ENTROPIE STANDARD DE REACTION

Q8- Compléter le tableau ci-dessous avec les valeurs obtenues par l'ensemble du groupe :

Température	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
$K^\circ(T)$				

Q9- Traiter les valeurs de $K^\circ(T)$ selon Q4 pour calculer les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ associées à la réaction de dissolution de $\text{Ca(OH)}_2 (s)$. Coller le graphique obtenu ci-dessous.