

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

Extrait du programme officiel :

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

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

Lorsque la solution est saturée en solide  $\text{Ca(OH)}_2(s)$ , elle est siège d'un équilibre :  $\text{Ca(OH)}_2(s) = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$ .

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  $K^\circ$ .

L'objectif du TP est d'étudier l'influence de la température sur la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2(s)$  dans l'eau  $\text{Ca(OH)}_2(s) = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$  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	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$\text{OH}^-_{(aq)}$	$\text{Ca(OH)}_2(s)$
$\Delta_f H^\circ_i$ ( 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	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$\text{OH}^-_{(aq)}$
$\lambda^\circ_i$ 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 :  $\text{Ca(OH)}_2(s) = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$ .  
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  $\text{Ca(OH)}_2$  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  $\text{Ca(OH)}_2$  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.

**Q3-** Faire un tableau d'avancement pour la réaction :  $\text{Ca(OH)}_2 (s) = \text{Ca}^{2+} (aq) + 2 \text{OH}^- (aq)$ .

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

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

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

**Q4-** Connaissant les valeurs de  $K^\circ$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  contenus dans chaque solution saturée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le titrage sera suivi par conductimétrie.

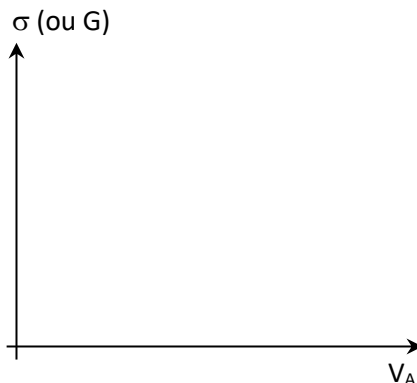
Le protocole sera le suivant :

- Remplir une burette de la solution titrante d'acide chlorhydrique à  $C_A = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Penser au préalable à rincer la burette avec de l'eau distillée puis à conditionner la burette avec la solution titrante d'acide chlorhydrique.
- Dans un bécher de 250 mL, introduire  $V = 15,0 \text{ mL}$  de solution saturée en  $\text{Ca(OH)}_2 (s)$  préparée à la température  $T$  (volume prélevé à la pipette jaugée préalablement rincée à l'eau distillée et conditionnée), puis environ 200 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  $\sigma$  (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 dans le bécher augmentent, diminuent, sont négligeables ou sont constantes au cours du titrage.

Quantité de matière des ions dans le bécher	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{OH}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	Prévision de l'évolution de $\sigma$ (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 $K^\circ$

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  $\text{OH}^-$  dans la solution saturée préparée à la température  $T$ . En déduire la valeur de la solubilité  $s$  puis la valeur de  $K^\circ$  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.