Nom(s) et prénom(s) :

TP DE CHIMIE N°2 : ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA VALEUR D'UNE CONSTANTE THERMODYNAMIQUE D'EQUILIBRE 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	
• Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	• 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 $Ca(OH)_2$.

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

La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction s'appelle la constante de solubilité de l'hydroxyde de calcium et est notée $\mathbf{K_S}$ 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 $Ca(OH)_{2\,(s)}$ dans l'eau $Ca(OH)_{2\,(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}$ et de déterminer expérimentalement l'enthalpie standard $\Delta_rH°$ de cette réaction ainsi que son entropie standard de réaction $\Delta_rS°$.

Données thermodynamiques :

Composé i	$Ca^{2+}_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$	$Ca(OH)_{2\,(s)}$
$\Delta_fH°_i$ (en $kJ.mol^{-1}$)	- 543,0	- 229,9	- 986,1
$S_m°_i$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)	- 53,1	- 10,8	83,4

Conductivités ioniques molaires limites à 25 °C :

Composé i	$H_3O^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$Ca^{2+}_{(aq)}$	$OH^-_{(aq)}$
$\lambda°_i$ en $mS.m^2.mol^{-1}$)	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 : $Ca(OH)_{2\,(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}$.
A l'aide des données de la littérature données page 1, calculer les valeurs attendues de $\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$ pour cette réaction.

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

On dispose de 4 solutions saturées de $Ca(OH)_2$ 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 $Ca(OH)_2$ 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.

Q2- Faire un tableau d'avancement pour la réaction : $Ca(OH)_{2\,(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}$.
Définir la solubilité s de l'hydroxyde de calcium. La relier aux concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans une solution saturée en $Ca(OH)_2$ solide.

Q3- Exprimer $K°(T) = Q_{r\,eq}$ 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°(T).

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

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°(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 de la solution titrante d'acide chlorhydrique à $C_A = 2{,}50.10^{-2}$ 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 mL de solution saturée en $Ca(OH)_{2\,(s)}$ 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.

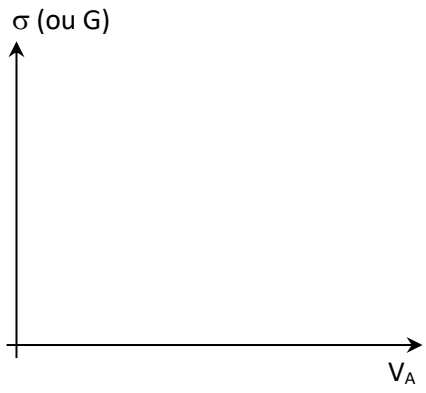
- Plonger une cellule conductimétrique dans le bécher contenant la solution à doser.

- Procéder au titrage conductimétrique : mesurer la valeur de la conductivité 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 $[OH^-]$ dans la solution titrée en fonction de C_A, $V_{A\,eq}$ 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	H_3O^+	Cl^-	OH^-	Ca^{2+}	Prévision de l'évolution de σ (ou G)
$V_A \leq V_{A\,eq}$					
$V_A \geq V_{A\,eq}$					



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 s 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°(T)				

Q9- Traiter les valeurs de K°(T) selon Q4 pour calculer les valeurs de $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ associées à la réaction de dissolution de $Ca(OH)_{2\,(s)}$. Coller le graphique obtenu ci-dessous.