

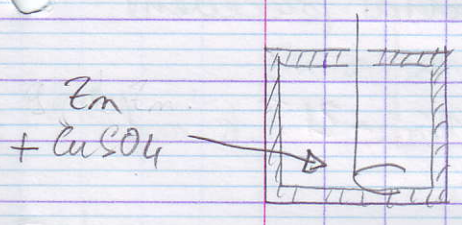


Travaux n°12
 Expériences portant sur la
 détermination de grandeurs
 thermodynamiques de
 réactions chimiques

Introduction :

la détermination de grandeurs thermodynamiques est intéressante car celles-ci nous permettent de devancer l'expérience en prévoyant le sens d'évolution de réaction ou même de prédire si une réaction est possible ou non.

I Mesure d'une variation d'enthalpie de réaction (ΔH°) par calorimétrie :



(Réaction d'envoiron 10mn)

$$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

EI	0,03	0,15	0	0
EF	0	0,12	0,03	0,03

- On prend la mesure de la Température finale.
- Comme $P=cte$ et le calorimètre est adiabatique :

$$Q_p + \sum C_p dT = 0$$

$$\Rightarrow Q_p + \left[\underset{\substack{\text{forme} \\ \downarrow}}{m_{Cu}} \times C_{Cu} + \underset{\substack{\text{réservoir} \\ \downarrow}}{m_{Zn}} \times C_{Zn} + \underset{150g}{(m_{sol} + \mu)} C_{eau} \right] (T_f - T_i) = 0$$

μ : masse équivalente en eau du calorimètre.
 m_{sol} : masse d'eau. (C en $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$)

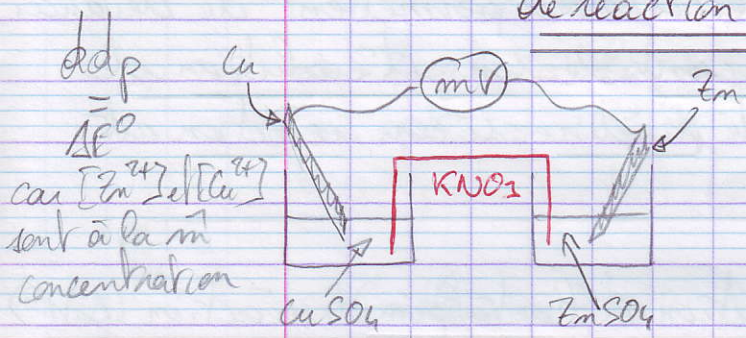
On a $\Delta H^{\circ} = \frac{Q_p}{\underset{\substack{m_{\text{réactif}} \\ \text{limitant}}}{\downarrow 0,03}}$ ($\Delta H^{\circ}_{HR} = -217,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)



- On peut montrer que la réaction a bien eu lieu :
 - solution décolorée ($Cu^{2+} \rightarrow Cu$)
 - on filtre la solution :
 - filtrat + NaOH \Rightarrow précipité de $Zn(OH)_2$ ($Zn \rightarrow Zn^{2+}$)

II Mesure de la variation d'entropie standard de réaction (ΔS°) par potentiométrie.

Pile Daniell: Mesure de la variation d'enthalpie libre de réaction (ΔG°)



- On mesure ΔE°
- $\Rightarrow \Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$ ($n=2$)
- On peut vérifier que la réaction est totale: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

ΔS° + effet pelté
 \Downarrow
 échauffement de la pile

Avec le résultat de I et le résultat précédent:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\Delta S_{T \text{ théor}} = -21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- les différences entre théorie et expérience provient probablement des pertes thermiques et de la masse équivalente en eau du calorimètre en I.

III Détermination du potentiel standard d'un couple redox

automatique à lancer au début

- On effectue le dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} en milieu H_2SO_4

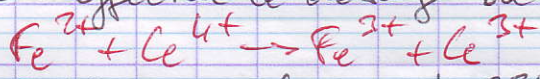
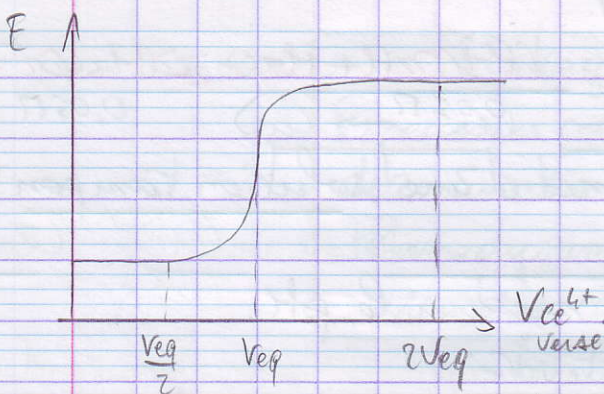


Tableau:

Ce^{4+} versé	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ce^{4+}	Ce^{3+}	E
0	1	0	0	0	
$V_{eq}/2$	0,5	0,5	0,5	0,5	
$2V_{eq}$	E	$1-E$	1	1	



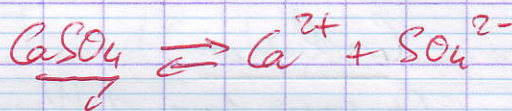
• $A V = V_{eq}/2$
 $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ complexé par SO_4^{2-}
 $= 0,737 \text{ V}$

• $A V = 2V_{eq}$
 $E = E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})$ complexé par SO_4^{2-}
 $= 1,42 \text{ V}$

• $\underline{Q_2}$: $\Delta G^0 = -mF\Delta E^0 = -RT \ln K$ ($m=1$)
 $\Rightarrow K = 6 \cdot 10^{11}$

cl' réaction totale donc salable pour un dosage

IV Mesure par conductimétrie du pKs de $CaSO_4$



On a $\Delta = \frac{\chi'}{10^3 \Lambda_0}$ avec $\chi' = \chi_{mesuré} - \chi_{eau}$
 $\approx \chi_{mesuré}$
 car $\chi_{eau} = 2,10 \mu S \cdot cm^{-1}$

\uparrow $S \cdot m^{-1}$
 \uparrow $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Résultat $\chi_{mesuré} = 210 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta = \frac{0,21 \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1})}{279 \cdot 10^{-4} \text{ (S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})} = 7,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow pK_s = 4,29$ ($pK_{sth} = 4,62$)

V Mesure d'un pKa par pH-métrie

- On étalonne notre pH-mètre avec une solution tampon de valeur $\approx 4,65$.

