

Travaux pratiques

Thermodynamique chimique

Séances du lundi 29 novembre et du mercredi 1 décembre 2021

Recommandations. *Il est fortement conseillé de préparer en amont chaque expérience pour pouvoir les mener entièrement et traiter les résultats expérimentaux pendant la séance.*

1. Étude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

Références

- **Porteu-de Buchère**, Florence (2012). *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*. Dunod, 455 p. ;
- **Brénon-Audat**, Françoise ; **Rafflegeau**, Fabienne ; **PrévotEAU**, Danielle (2007). *Montages de chimie inorganique et générale : 34 thèmes et 70 expériences*. Dunod, 295 p. ISBN 13 : 978210051085

Leçons de chimie associées

- LC 11 - Capteurs électrochimiques (Lycée) ;
- LC 21 - Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- LC 23 - Évolution et équilibre chimique (CPGE) ;
- LC 28 - Solubilité (CPGE).

Objectifs.

- Étudier la solubilité du chlorure d'argent en fonction de la température ;
- Déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution du chlorure d'argent.

Durée de l'expérience : 1 heure

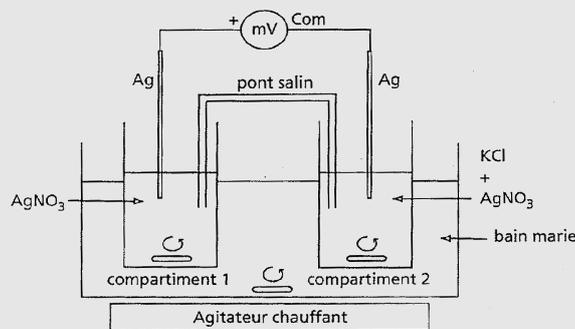
Le protocole proposé est issu de **Porteu-de Buchère**, Florence (2012). *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*. Dunod, 455 p.

A. Produits et matériels

- | | |
|---|---|
| ⇨ solution de chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; | ⇨ 1 bain thermostaté ; |
| ⇨ solution de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; | ⇨ 1 pont salin saturé au nitrate de potassium ; |
| ⇨ 1 multimètre ; | ⇨ 2 agitateurs magnétiques avec barreau aimanté ; |
| ⇨ 2 électrodes d'argent ; | |
| ⇨ 2 thermomètres ; | ⇨ 2 béchers thermostatés de 100 mL. |

B. Mode opératoire

Mettre en place le montage potentiométrique ci-après en introduisant environ 50 mL de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le compartiment 1 et environ 50 mL de chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi que quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment 2.



Placer un thermomètre dans chaque bécher. Mettre le chauffage et l'agitation en route. Au fur et à mesure de l'élévation de température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température dans les compartiments 1 et 2 (en vérifiant qu'elle est à peu près la même dans les deux compartiments et en notant la valeur moyenne). Prendre des valeurs jusqu'à 60 °C environ.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- ⇨ On pourra adapter le dispositif expérimental à l'aide de béchers thermostatés, qui permettent d'atteindre un équilibre thermique plus rapidement, tout en minimisant l'encombrement du montage.
- ⇨ On élèvera progressivement la température de contrôle du thermostat de sorte à ce que les variations de température ne soient pas trop marquées et que les équilibres chimiques aient le temps de s'établir entre deux mesures.
- ⇨ On relèvera la température des deux compartiments et la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent de façon systématique.

Remarques concernant l'expérience

- Le pont salin employé ne doit pas contenir d'ions chlorure. Il peut être typiquement constitué d'une bande de papier filtre imbibé d'une solution saturée de nitrate de potassium ou d'ammonium ou d'un pont ionique gélifié prêt à l'emploi.
- La quantité d'ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ ajoutés dans le compartiment 2 doit être suffisante pour pouvoir observer la précipitation et pour que celle-ci se maintienne au cours de l'élévation en température. En effet, dès que le précipité de chlorure d'argent est visible de façon stable en solution, cela implique que l'équilibre de dissolution est réalisé. Le fait d'en ajouter peu permet de négliger la variation de volume ainsi que la quantité d'ions chlorure consommés par la précipitation.

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans **Porteu-de Buchère, Florence (2012). L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés.** Dunod, 455 p., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Exprimer le différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes d'argent en fonction, entre autres, des concentrations en ions argent $[\text{Ag}^+]_i$ dans chaque compartiment i .
2. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de connaître le volume précis de solution de nitrate d'argent ajouté dans le compartiment 2 ? En déduire la concentration en ions argent $[\text{Ag}^+]_2$ dans le compartiment 2 en fonction du produit de solubilité K_s du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure $[\text{Cl}^-]_2$ dans le compartiment 2.
3. Montrer que la mesure de la différence de potentiel ΔE permet d'accéder au produit de solubilité K_s du chlorure d'argent.

4. Montrer que la mesure de la différence de potentiel ΔE en fonction de la température T du système permet d'accéder à l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$ de dissolution du chlorure d'argent. Préciser les hypothèses effectuées.
5. Déterminer expérimentalement l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S$ de la dissolution du chlorure d'argent. Pourquoi peut-on assimiler $\Delta_r H$ (respectivement $\Delta_r S$) et $\Delta_r H^\circ$ (respectivement $\Delta_r S^\circ$). Commenter au regard des valeurs standard tabulées à $T = 298 \text{ K}$.

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

D. Notes personnelles sur la manipulation

2. Détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium

Références

- **Brénon-Audat**, Françoise ; **Rafflegeau**, Fabienne ; **PrévotEAU**, Danielle (2003). *Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences* Dunod, p. 295.
- **Cachau-Herreillat**, Danielle (2009). *Des expériences de la famille Acide-Base. Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. De Boeck, 366 p.

Leçons de chimie associées

- LC 21 - Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- LC 23 - Évolution et équilibre chimique (CPGE) ;
- LC 28 - Solubilité (CPGE).

Objectifs.

- Déterminer le produit de solubilité du sulfate de calcium par conductimétrie et par titrage ;
- Comparer deux méthodes de détermination de produit de solubilité.

Durée de l'expérience : 1 heure 15 minutes

Le protocole proposé est issu de **Brénon-Audat**, Françoise ; **Rafflegeau**, Fabienne ; **PrévotEAU**, Danielle (2003). *Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences* Dunod, p. 295.

A. Produits et matériels

- | | |
|---|---|
| ⇒ sulfate de calcium dihydraté solide ; | ⇒ 1 burette graduée de 25 mL ; |
| ⇒ solution de sel disodique d'EDTA $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; | ⇒ 2 agitateurs magnétiques avec barreau aimanté ; |
| ⇒ solution d'hydroxyde de sodium concentrée ; | ⇒ 1 entonnoir avec papier filtre ; |
| ⇒ solution d'étalonnage de chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour conductimétrie ; | ⇒ 1 conductimètre ; |
| ⇒ noir ériochrome T (NET) ; | ⇒ 1 sonde conductimétrique. |

B. Mode opératoire

• **Préparation d'une solution saturée en sulfate de calcium.** Introduire dans un bécher de 250 mL environ 150 mL d'eau distillée ainsi qu'un barreau aimanté. Introduire spatule par spatule du sulfate de calcium dihydraté dans la solution sous agitation jusqu'au maintien du solide en solution : la solution est alors saturée.

• **Approche par conductimétrie.** Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution d'étalonnage de chlorure de potassium. Introduire la sonde conductimétrique dans le bécher contenant la solution saturée de sulfate de calcium non agitée et relever la conductivité de la solution. On notera la conductivité de l'eau distillée à une température identique.

• **Approche par titrage.** Filtrer la solution saturée de sulfate de calcium à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre. Introduire dans un bécher 50 mL de solution saturée filtrée de sulfate de calcium à doser. Ajouter quelques gouttes d'hydroxyde de sodium concentré pour atteindre un pH voisin de 12. Le vérifier à l'aide d'un papier pH. Mettre une pointe de spatule de noir ériochrome T (NET) dans le bécher. Titrer les ions calcium par une solution d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- ⇒ La préparation de la solution de sulfate de calcium doit être menée trente minutes en amont de toute manipulation, afin de s'assurer du caractère saturé de la solution.

- ⇨ Il est recommandé de faire un premier titrage rapide, de conserver la solution dosée comme témoin de couleur et de recommencer un second titrage dans les mêmes conditions.
- ⇨ L'équivalence est difficile à repérer du fait du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre complexométrique à chaque ajout.

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans **Brénon-Audat**, Françoise ; **Rafflegeau**, Fabienne ; **PrévotEAU**, Danielle (2003). *Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences* Dunod, p. 295., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

Approche par conductimétrie.

1. Pourquoi faut-il étalonner le conductimètre à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration tabulée à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
2. Énoncer la loi de KOHLRAUSCH, qui lie la conductivité σ d'une solution ionique à la concentration c_i des ions i en solution. Indiquer les unités associées à chaque terme. Préciser le domaine de validité de la loi de KOHLRAUSCH ?
3. En prenant en compte la conductivité de l'eau distillée, déterminer expérimentalement la concentration en ions libres calcium $[\text{Ca}^{2+}]$ et sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans la solution saturée de sulfate de calcium.

On donne la dépendance en température T (en K) de conductivités molaires ioniques standard à dilution infinie λ_i° en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ(T) = 119 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0211(298 - T)]$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ(T) = 159 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0196(298 - T)]$$

4. En déduire le produit de solubilité K_s du sulfate de calcium. Commenter au regard de la valeur standard tabulée $\text{p}K_{s,\text{tab}} = 4,62$ à $T = 298 \text{ K}$.

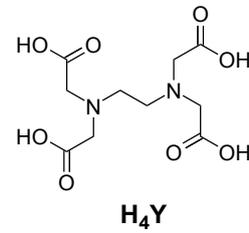
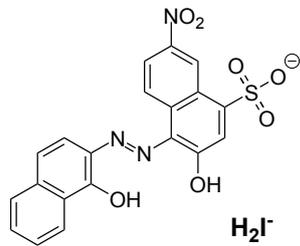
On rappelle l'équation de DEBYE-HÜCKEL, qui permet d'estimer le coefficient d'activité moyen γ à partir de la force ionique I de la solution pour $I < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\log \gamma = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

où z_i correspond à la charge algébrique de l'ion i et $A = 0,51 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2}$.

Approche par titrage.

1. Pourquoi filtre-t-on la solution avant le titrage ?
2. Préciser l'équation de la réaction support du titrage. On notera $\text{Y}_{(\text{aq})}^{4-}$ la forme de l'EDTA à $\text{pH} = 12$ et on donne $\log \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,7$.
3. Le noir d'ériochrome T (NET), noté $\text{I}_{(\text{aq})}^{3-}$ à $\text{pH} = 12$, est un indicateur de fin de titrage. Définir ce qu'est un indicateur de fin de titrage. Expliquer en quoi le noir d'ériochrome T permet de détecter l'équivalence, sachant que $\log \beta(\text{CaI}^-) = 5,4$.
4. Justifier qualitativement le fait que $\log \beta(\text{CaY}^{2-}) > \log \beta(\text{CaI}^-)$, à l'aide des structures du noir d'ériochrome T et de l'EDTA.



5. Déterminer la concentration en ions calcium dans la solution saturée en sulfate de calcium. En déduire le produit de solubilité K_s du sulfate de calcium. Commenter au regard de la valeur standard tabulée $pK_{s,tab} = 4,62$ à $T = 298$ K.

Comparaison des méthodes de détermination du produit de solubilité. Comparer les deux méthodes de détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium.

D. Notes personnelles sur la manipulation

3. Étude calorimétrique de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau

Références

- Cachau-Herreillat, Danielle (2009). *Des expériences de la famille Acide-Base. Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. De Boeck, 366 p.
- Souil, François ; Brune, Catherine (1996). *Travaux pratiques de chimie générale, minérale et organique*. Bréal, 222 p.

Leçons de chimie associées

- LC 14 - Acides et bases (Lycée) ;
- LC 20 - Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE) ;

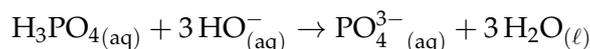
Objectifs.

- Titrer une solution d'acide phosphorique par calorimétrie ;
- Déterminer les enthalpies de réaction associées aux réactions de l'acide phosphorique avec l'eau.

Durée de l'expérience : 1 heure

Le protocole proposé est issu de **Porteu-de Buchère**, Florence (2012). *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*. Dunod, 455 p.

Les réactions acido-basiques sont exothermiques. Avec un calorimètre, il est donc possible d'effectuer un titrage acido-basique. La méthode calorimétrique présente l'intérêt de mettre en évidence les trois acidités de l'acide phosphorique, ce qui n'est pas le cas de pH-métrie. Le titrage complet de l'acide phosphorique par la soude s'écrit alors :



A. Produits et matériels

- | | |
|--------------------------|--|
| ⇒ vase DEWAR ; | ⇒ pipette graduée de 25 mL ; |
| ⇒ sonde de température ; | ⇒ solution d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L ⁻¹ ; |
| ⇒ burette de 50 mL ; | ⇒ solution d'acide phosphorique à 7,5 mol · L ⁻¹ ; |
| ⇒ bécher de 250 mL ; | ⇒ solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol · L ⁻¹ . |
| ⇒ erlenmeyer de 100 mL ; | |

B. Mode opératoire

Diluer la solution d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L⁻¹ pour atteindre une concentration d'environ 1,0 mol · L⁻¹. Titrer par voie colorimétrique la solution diluée d'hydroxyde de sodium à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 mol · L⁻¹.

Dans un vase DEWAR, introduire 90 mL d'eau distillée et 10 mL de solution d'acide phosphorique à 7,5 mol · L⁻¹. Attendre que la température se stabilise, puis ajouter, à l'aide de la burette, la solution titrante d'hydroxyde de sodium à 7,5 mol · L⁻¹ par fraction de 1 mL. Après chaque addition, noter la température lorsqu'elle s'est stabilisée. Déterminer également la masse en eau du calorimètre.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- ⇒ Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est absolument nécessaire d'opérer avec une grande régularité, sans changer de rythme et sans s'arrêter jusqu'à la fin du titrage. Si les variations de température dues aux pertes thermiques sont inévitables, il faut faire en sorte que leur contribution soit constante entre chaque lecture tout au long du titrage. On ajoute, par exemple, la base forte à raison de 0,5 mL toutes les 30 s exactement : il s'agit à peu près du temps minimum nécessaire à l'établissement de l'équilibre en température entre le thermomètre et la solution.
-

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans **Cachau-Herreillat, Danielle** (2009). *Des expériences de la famille Acide-Base. Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. De Boeck, 366 p., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Déterminer la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium.
2. Justifier les ruptures de pente observées sur le relevé en température en fonction du volume versé de solution titrante. En particulier, expliquer l'abaissement en température au-delà de la troisième rupture de pente.
3. Relever les volumes équivalents et en déduire la concentration de la solution d'acide phosphorique.
4. À l'aide d'un bilan enthalpique appliqué au système {calorimètre + solution}, expliquer comment extraire les enthalpies de réaction $\Delta_r H_i$, associées aux différentes acidités de l'acide phosphorique, à partir du relevé de température en fonction du volume. Expliciter les hypothèses effectuées et préciser à quelles réactions sont associées les enthalpies $\Delta_r H_i$.
5. Déterminer graphiquement les enthalpies de réaction $\Delta_r H_i$. Dans quelle mesure peut-on approximer $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$?
6. Commenter les enthalpies de réaction déterminées expérimentalement au regard des enthalpies tabulées à 298 K.

	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{aq})}^-$	$\text{HPO}_{4(\text{aq})}^-$	$\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-230,0	-285,8	-1277,4	-1296,3	-1294,4	-1279,9

Les données thermodynamiques sont extraites de **Bernard, Maurice ; Busnot, Florent** (1996). *Usuel de chimie générale et minérale* Dunod, 560 p.

D. Notes personnelles sur la manipulation

Annexes

Étude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

Principe

• L'équilibre de dissolution du chlorure d'argent : $\text{AgCl}(s) = \text{Ag}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$ est caractérisé par son produit de solubilité $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, qui, comme toute constante d'équilibre, dépend de la température. Pour cet équilibre, on peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_s = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \ln K_s = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (1)$$

On en déduit que s'il est possible de négliger la variation de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec la température sur le domaine considéré, $\ln K_s$ varie linéairement avec $1/T$ selon l'expression (1) ci-dessus.

• $\ln K_s$ peut être calculé pour chaque température en exprimant la différence de potentiel $\Delta E(T)$ de la pile étudiée. En effet :

$$\Delta E(T) = E_{(1)} - E_{(2)} = E^\circ(T) + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]_{(1)} - E^\circ(T) - \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]_{(2)}$$

$$\Delta E(T) = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]_{(1)}}{[\text{Ag}^+]_{(2)}}$$

La concentration en ions Ag^+ dans le compartiment (2) étant fixée par l'équilibre de dissolution, on a de plus :

$$[\text{Ag}^+]_{(2)} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{(2)}}$$

ce qui conduit à :

$$\Delta E(T) = \frac{RT}{F} \ln([\text{Ag}^+]_{(1)}[\text{Cl}^-]_{(2)}) - \frac{RT}{F} \ln K_s$$

avec $[\text{Ag}^+]_{(1)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_{(2)} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
et enfin à :

$$\ln K_s = \ln 10^{-4} - \frac{F \Delta E(T)}{RT} \quad (2)$$

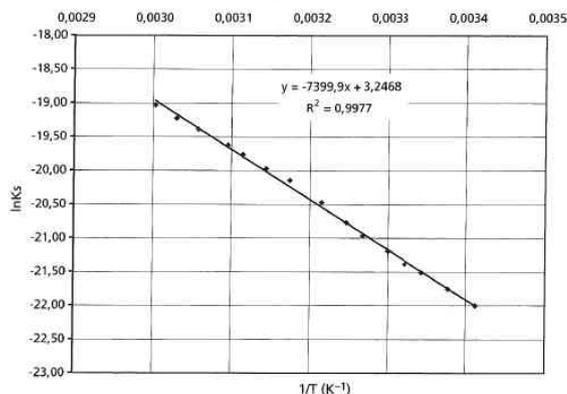
Pour chaque résultat (ΔE et T), $\ln K_s$ sera calculé selon (2). En traçant ensuite $\ln K_s = f(1/T)$, on obtient (d'après (1)) une droite de pente $-\Delta_r H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ/R$.

Exemple de résultats et exploitation

Une expérience a donné les résultats suivants :

T(°C)	ΔE (V)	T (K)	$\ln K_s$ (selon (2))	1/T (K ⁻¹)
20	0,323	293	-22,01	0,0034
23	0,320	296	-21,76	0,0034
26	0,317	299	-21,52	0,0033
28	0,316	301	-21,40	0,0033
30	0,313	303	-21,20	0,0033
33	0,310	306	-20,97	0,0033
35	0,307	308	-20,78	0,0032
38	0,302	311	-20,48	0,0032
42	0,297	315	-20,15	0,0032
45	0,295	318	-19,98	0,0031
48	0,292	321	-19,77	0,0031
50	0,290	323	-19,63	0,0031
54	0,287	327	-19,40	0,0031
57	0,285	330	-19,23	0,0030
60	0,282	333	-19,04	0,0030

Ces résultats conduisent à la courbe $\ln K_s = f(1/T)$ donnée ci-dessous :



De ces résultats, on tire :

$$\Delta_r H_{\text{exp}}^\circ = 7400 \times 8,314 = 61,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{exp}}^\circ = 3,25 \times 8,314 = 27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Discussion

Ces résultats expérimentaux peuvent être comparés aux valeurs théoriques calculées d'après les données (Handbook) des enthalpies standard de formation et entropies molaires à 298 K :

	$\text{AgCl}_{\text{crist}}$	Ag_{aq}^+	Cl_{aq}^-
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-125,4	105,3	-166,8
S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	96,1	72,6	56,4

On en déduit :

$$\Delta_r H_{\text{théo}}^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{\text{aq}}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}_{\text{crist}}) = 63,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{théo}}^\circ = S^\circ(\text{Ag}_{\text{aq}}^+) + S^\circ(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) - S^\circ(\text{AgCl}_{\text{crist}}) = 32,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium

1 Mesures conductimétriques

1.1 Objectif

Déterminer la concentration en ions libres Ca^{2+} et SO_4^{2-} d'une solution saturée de sulfate de calcium à partir de mesures de conductance puis en déduire le produit de solubilité K_s (CaSO_4) et la solubilité à saturation.

1.2 Expériences

Préparation de la solution mère : toutes les expériences seront faites sur une solution saturée de sulfate de calcium préparée une demi-heure à l'avance et obtenue en agitant dans un erlenmeyer du sulfate de calcium solide hydraté de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée.

Mesurer la conductance

- d'une solution d'eau distillée,
- d'une solution saturée de sulfate de calcium,
- d'une solution de chlorure de potassium $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (cette mesure permet de déterminer la constante de la cellule).

Noter la température des solutions.

On prendra garde aux causes d'erreur suivantes, dans les mesures conductimétriques :

- détérioration de la cellule, par mise en contact de la couche de noir de platine à la surface des électrodes avec des solides,
- présence de bulles d'air entre les plaques,
- distance insuffisante entre la cellule de mesure et les parois du bécher.

1.3 Résultats expérimentaux

Les résultats sont regroupés dans le tableau figure 3.

Différents points méritent d'être signalés :

- * la conductance de l'eau distillée est de quelques μS et sera négligée.
- * la précision de la lecture varie suivant le calibre utilisé. Si au cours d'une expérience, le calibre doit être modifié, on peut obtenir une variation de 5 % de la valeur de G (KCl).
- * les valeurs de G diminuent de 10 % si l'on augmente la fréquence du conductimètre de 50 à 250 Hz.

1.1.2 Constante de cellule, relation entre σ_a et σ_b

Soit G la conductance de la solution, k la constante de la cellule, $G_a = \sigma_a \cdot \frac{S}{l}$
 S et l étant les caractéristiques de la cellule soit $G_a = \frac{\sigma_a}{k}$.

On a donc $\sigma_a = \sigma_b \cdot \frac{G_a}{G_b}$.

1.1.3 Relation entre c , concentration en ions libres, et conductances

En émettant l'hypothèse que la concentration à saturation reste faible, on peut assimiler conductivités molaires ioniques et conductivités molaires ioniques à dilution infinie. La relation devient alors

$$\sigma_a = (\lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-})) \cdot c.$$

On obtient aussi

$$c = \frac{\sigma_a}{\lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{\sigma_b \cdot G_a}{G_b \cdot (\lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}))}$$

1.1.4 Correction de température sur les $\lambda^0(i)$

On peut d'après les données numériques fournies, (figure 2.b.), déterminer les conductivités molaires ioniques à une température différente de 25°C , en considérant une variation linéaire sur l'intervalle de température étudié (cf. figure 4).

On obtient alors $\lambda^0(T) = \lambda^0(25) \cdot [1 + x \cdot (T - 25)]$

$$x = \frac{1}{\lambda^0} \cdot \frac{d\lambda^0}{dT}$$

soit pour Ca^{2+} $\lambda^0(\text{Ca}^{2+})(T) = 119,10^{-4} [1 - 0,0211(25 - T)]$
 et pour SO_4^{2-} $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-})(T) = 159,6 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0196(25 - T)]$.

température/°C	$10^4 \lambda^0(\text{Ca}^{2+}) / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^4 \lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^4 (\lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^0(\text{SO}_4^{2-})) / \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
19	103,93	140,83	244,76
20	106,45	143,96	250,41
21	108,96	147,09	256,05
22	111,47	150,22	261,69

Figure 4. - Données numériques λ^0 en fonction de T

température/°C	$G(\text{CaSO}_4)/\text{mS}$	$G(\text{KCl})/\text{mS}$	$c/\text{mol L}^{-1}$
21	1,40	6,0	$1,08 \cdot 10^{-2}$
	1,55	6,8	$1,06 \cdot 10^{-2}$
	entre 1,45 et 1,5	entre 5,5 et 5,6	entre $1,20 \cdot 10^{-2}$ et $1,27 \cdot 10^{-2}$
	entre 1,66 et 1,68	entre 8,1 et 8,2	entre $0,94 \cdot 10^{-2}$ et $0,96 \cdot 10^{-2}$
	entre 1,63 et 1,65	entre 7,8 et 8,0	entre $0,94 \cdot 10^{-2}$ et $0,98 \cdot 10^{-2}$
20	1,32	4,55	$1,35 \cdot 10^{-2}$
	1,29	4,25	$1,41 \cdot 10^{-2}$
	1,51	6,50	$1,08 \cdot 10^{-2}$
19	1,16	6,0	$0,90 \cdot 10^{-2}$
	1,37	6,5	$0,98 \cdot 10^{-2}$
	1,28	4,5	$1,33 \cdot 10^{-2}$

Figure 3. - Résultats expérimentaux des mesures conductimétriques $G(\text{CaSO}_4)$ et $G(\text{KCl})$ réalisées avec des cellules différentes
 Dans la 4^e colonne, $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$ calculées d'après § 2

2 Exploitation des résultats des mesures conductimétriques

2.1 Détermination de la concentration c des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-}

2.1.1 Influence de la conductivité de l'eau pure et expression des conductivités ioniques des solutions

On peut négliger la conductivité de l'eau pure devant celle de CaSO_4 d'une part, et de KCl d'autre part. En conséquence, les seuls ions libres sont les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Ainsi pour la solution saturée, indiquée (a), on a $\sigma_a = (\lambda(\text{Ca}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})) \cdot c$; $\lambda(i)$ désignant les conductivités molaires ioniques de Ca^{2+} et de SO_4^{2-} .

De même pour la solution de KCl, indiquée b, on a $\sigma_b = (\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot 0,100$.

2.1.5 Calcul de la concentration en ions libres

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la figure 3 (§ 1.3).

Les valeurs sont dispersées de $0,90$ à $1,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ avec 6 valeurs sur 14 comprises entre $0,90$ et $0,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. La suite des calculs est réalisée avec 2 valeurs c_1 et c_2 .

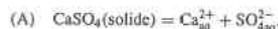
c_1 est la valeur moyenne des 6 valeurs groupées : $c_1 = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

c_2 est la valeur moyenne de l'ensemble : $c_2 = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

On peut constater que l'influence de la température sur la concentration en ions libres n'est pas significative sur les écarts de température envisagés.

2.2 Détermination du produit de solubilité, K_s , du sulfate de calcium

L'équilibre mis en jeu a pour équation-bilan



Par définition, le produit de solubilité a pour expression

$$K_s = a(\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}) \times a(\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}).$$

2.2.1 Détermination de l'activité des ions présents

Les ions présents, ayant une charge élevée, l'approximation qui consiste à assimiler concentration et activité n'est pas satisfaisante.

En raison des interactions électrostatiques, les électrolytes présentent un écart au comportement idéal. La théorie de Debye et Hückel permet d'atteindre les coefficients d'activité des espèces ioniques en fonction de la force ionique. La force ionique est définie par la relation

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

c_i désigne la concentration en mol L^{-1} et z_i la charge de l'ion i .
 Les coefficients d'activité sont obtenus par la formule suivante :

$$\lg \gamma = -\alpha \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \text{ pour } I \text{ inférieure à } 0,2$$

α dépend de la température et de la constante diélectrique. Pour l'eau à 20°C $\alpha = 0,504$. Pour des molécules non chargées, on peut admettre que leur coefficient d'activité est égal à 1, même pour des concentrations assez élevées (de l'ordre de 1 mol L^{-1}) [6] et [8].

En appliquant cette correction au calcul des activités des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , on obtient alors :

$$K_s = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma^2 \cdot c^2$$

Les résultats expérimentaux fournissent les valeurs suivantes :

$c/\text{mol L}^{-1}$	I	$\lg \gamma$	γ	$a = \gamma c$	pK_s
$9,54 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	$-0,327$	$0,471$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,69$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	$4,44 \cdot 10^{-2}$	$-0,348$	$0,449$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,60$

Remarque : des tables [4] permettent de déterminer très rapidement les coefficients d'activité.

On peut constater que les valeurs calculées précédemment sont comparables à celles tabulées [1] et [8], cf. figure 1.b.

2.2.2 Remarques sur l'approximation assimilant activité et concentration

Le calcul des coefficients d'activité n'est pas au programme des classes préparatoires et du DEUG. Il est fréquent de demander dans des problèmes, la détermination d'un produit de solubilité, d'une solubilité, en prenant des coefficients d'activité égaux à l'unité. Cette approximation conduit à :

$$K_s = [\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = c^2$$

$$pK_s = -2 \lg c$$

Les résultats expérimentaux obtenus en 2.1.5. conduisent alors à :

$c/\text{mol L}^{-1}$	pK_s
$9,54 \cdot 10^{-3}$	$4,04$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	$3,91$

Ces valeurs s'éloignent notablement des valeurs tabulées, cf. figure 1.b. Le calcul, reposant sur l'assimilation de l'activité et de la concentration n'est donc pas satisfaisant.

2.3 Détermination de la solubilité du sulfate de calcium

2.3.1 Calcul dans l'hypothèse du seul équilibre (A)

La solubilité dans l'eau pure est identique à la concentration en ions libres.

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Compte tenu de la masse molaire de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $172,14 \text{ g mol}^{-1}$, les valeurs de la solubilité calculées à partir de c_1 et c_2 sont

$c/\text{mol L}^{-1}$	$s/\text{g L}^{-1}$
$9,54 \cdot 10^{-3}$	$1,64$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,91$

La solubilité totale du sulfate de calcium à saturation est alors

$$s = [\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}]$$

$c/\text{mol L}^{-1}$	solubilité/ mol L^{-1}	solubilité/ g L^{-1} pour CaSO_4 anhydre
$9,54 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,82$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$2,17$

Figure 5. - Résultats calculés à partir des résultats expérimentaux en tenant compte des ions libres et des paires d'ions

Ces résultats expérimentaux encadrent les valeurs tabulées, figure 1.a. On a donc environ 30 % du sulfate de calcium dissous sous forme de paires d'ions; ce résultat n'apparaît pas directement dans une mesure conductimétrique.

2.3.3 Remarques sur les approximations fréquemment rencontrées

De nombreux problèmes, sur les solutions aqueuses, proposent d'assimiler solubilité et concentration en ions libres $s = c$. On constate, avec cette expérience, que ceci n'est pas satisfaisant avec les ions de charge élevée qui peuvent s'associer en paires d'ions.

Quand cette hypothèse se rajoute à celle formulée au § 2.2.2. on obtient

$$K_s = s^2$$

Ainsi, a priori, on peut déterminer K_s connaissant s ou inversement s connaissant K_s . En appliquant ces hypothèses, on obtient :

* le pK_s par la relation $pK_s = -2 \lg s$ à partir des données de la figure 1.a.

température/K	298	298	298	273	293	303
$s/\text{mol L}^{-1}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
$pK_s = -2 \lg s$	$3,61$	$3,63$	$4,22$	$3,78$	$3,65$	$3,62$

Figure 6. - Calculs de pK_s en fonction de T

Ces valeurs diffèrent des valeurs tabulées figure 1.b. et des valeurs expérimentales;

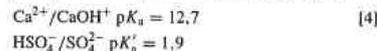
* la solubilité par la relation $s = \sqrt{K_s}$ à partir des données de la figure 1.b pour $T = 298 \text{ K}$

pK_s	$4,62$	5
$[\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$

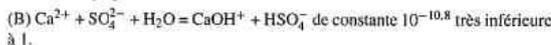
Ces valeurs sont inférieures aux valeurs tabulées, cf. figure 1.a. L'hypothèse du seul équilibre (A) n'est donc pas satisfaisante.

2.3.2 Proposition d'un nouveau modèle

* Les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} participent aux couples acido-basiques suivants :



La réaction prépondérante résultante serait alors

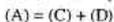
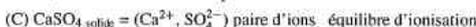


On aurait donc un équilibre très peu déplacé avec $(\text{Ca}^{2+}) = (\text{SO}_4^{2-})$ et $(\text{CaOH}^+) = (\text{HSO}_4^-)$ soit $(\text{CaOH}^+)/(\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-6}$

Ceci est très faible et ne modifie donc pas de façon mesurable les valeurs de (Ca^{2+}) . Il est donc justifié de négliger les propriétés acido-basiques. Les seuls ions libres sont alors $\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}$ et SO_4^{2-} .

* Existence de paires d'ions et conséquence sur la solubilité.

La dissolution du sulfate de calcium peut être décomposée en deux étapes (cf. chapitre 7 § 1.) : la première, l'ionisation, consiste en la formation de paires d'ions, la seconde réalise la dispersion en ions libres.



En ne tenant compte que de l'équilibre (A), on a supposé que la concentration en paires d'ions était négligeable. Ceci est en général admis pour les ions monovalents en solution dans l'eau, de constante diélectrique relative élevée. Cette hypothèse n'est plus vérifiée pour des ions divalents. La littérature donne pour l'équilibre (D)

$$K(D) = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})} = 5,2 \cdot 10^{-3} \quad [1]$$

en admettant que le coefficient d'activité d'une espèce non chargée comme une paire d'ions est égal à 1, on obtient

$$[\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}] = \frac{a(\text{Ca}^{2+})^2}{K(D)}$$

Ceci conduit en reprenant les valeurs déterminées au § 2.1.5. à :

$c/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$
$9,54 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$

Ces deux valeurs restent inférieures à la solubilité tabulée et à celle déterminée expérimentalement.

2.4 Conclusion

Pour déterminer un produit de solubilité, connaissant la concentration en ions libres, on doit tenir compte de la force ionique de la solution qui détermine les valeurs des coefficients d'activité.

Pour déterminer la solubilité d'une espèce, il faut tenir compte des facteurs suivants qui ne sont pas toujours négligeables :

- * assimilation de λ_i avec λ_i^0 (cf. § 2.1.3),
- * réaction d'hydrolyse des ions,
- * formation de paires d'ions,
- * réaction de complexation.

En utilisant des relations simplificatrices entre la solubilité et le produit de solubilité, on obtient souvent des résultats incohérents.

Étude calorimétrique de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau

Mesures ¹

Dosage de la soude diluée ²

Masse $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$: $m_1 = (0,988 \pm 0,001)$ g $m_2 = (0,977 \pm 0,001)$ g $m_3 = (0,935 \pm 0,001)$ g
 Volumes équivalents : $V_1 = (21,3 \pm 0,1)$ mL $V_2 = (21,2 \pm 0,1)$ mL $V_3 = (20,1 \pm 0,1)$ mL

Dosage calorimétrique

Volume de la prise d'essai d'acide phosphorique : $V_a = (10,00 \pm 0,04)$ mL
 1^{er} volume équivalent : $V_{e1} = (9,6 \pm 0,2)$ mL
 2^e volume équivalent : $V_{e2} = (19,5 \pm 0,2)$ mL
 3^e volume équivalent : $V_{e3} = (29,4 \pm 0,2)$ mL

V / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$\theta / ^\circ C$	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	23,9	24,8	25,7	26,7	27,5	28,3	28,9
$\Delta T H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$		56	57	57	58	57	57	57	58	57	49	41
V / mL	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0
$\theta / ^\circ C$	29,7	30,4	31,0	31,6	32,3	32,8	33,4	33,9	34,3	34,7	34,9	35,2
$\Delta T H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	45	45	44	43	44	43	43	42	41	27	20	21
V / mL	24,0	25,0	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0
$\theta / ^\circ C$	35,6	35,8	36,0	36,2	36,3	36,4	36,4	36,3	36,2	36,0	35,9	35,9
$\Delta T H^0 / kJ \cdot mol^{-1}$	22	21	20	19	18	17	17					

Calculs

Préliminaires

Titre de la soude diluée $C_1 = 0,736 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $C_2 = 0,731 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $C_3 = 0,738 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Dans ce cas, $\Delta C_1 = C_1 \left[\frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta V_1}{V_1} \right]$ et on calcule la moyenne des concentrations trouvées pour chaque dosage : $C_m = (0,735 \pm 0,004) \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Titre C_b de la solution d'hydroxyde de sodium concentrée

$$C_b = \frac{C_m V}{V_0} \quad \Delta C_b = C_b \left[\frac{\Delta C_m}{C_m} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right] \quad C_b = (7,35 \pm 0,07) \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Concentration C_0 de la solution d'acide phosphorique

$$C_{a1} = \frac{C_b V_{e1}}{V_a} \quad \text{et} \quad C_{a2} = \frac{C_b V_{e2}}{2V_a} \quad \text{et} \quad C_{a3} = \frac{C_b V_{e3}}{3V_a} \quad \Delta C_{a1} = C_{a1} \left[\frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_{e1}}{V_{e1}} + \frac{\Delta V_a}{V_a} \right]$$

$$C_{a1} = (7,1 \pm 0,2) \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad C_{a2} = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad C_{a3} = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$C_a = (7,2 \pm 0,2) \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

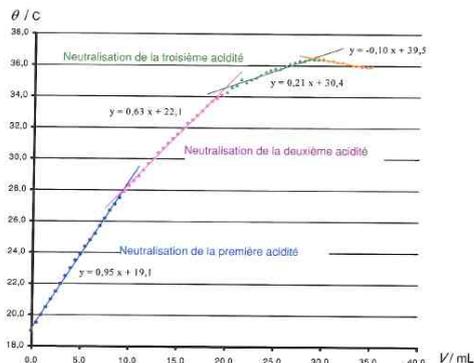


Fig. 3 F.2 : Dosage de 10 mL d'acide phosphorique par calorimétrie.

Le traitement mathématique, ici avec le logiciel Excel®, permet de calculer la quantité de chaleur $Q(V)$ échangée à tout moment au cours du dosage, d'où $\Delta T H^0$, quantité qui figure dans le tableau de valeur. Pour ce faire, on calcule $-\Delta T H^0 = Q(V) / n_{H_2O} = 4,18 m_t (\theta - \theta_0) / C_b V_b$ avec :

m_t (en g) $\approx (V_0 + V_t)$ (en mL) en assimilant la masse volumique de la solution à celle de l'eau. La capacité thermique du calorimètre est négligée. V et $(V - V_0)$ sont exprimés en mL, un artifice qui permet de simplifier la formule utilisée dans le tableau (facteur 10^3), ce qui conduit directement à la valeur de $\Delta T H^0$ exprimée en $kJ \cdot mol^{-1}$.

Il ne faut pas oublier de considérer chaque intervalle séparément. Les incertitudes sont évaluées sur le modèle de la page 111 (fiche 3 D.1).

1^{re} « neutralisation » - θ température de début de manipulation, $V_1 = 0$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V)$ conduit à $\Delta T_1 H^0 = -57 \pm 1 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$, valeur proche de celle trouvée au cours de la manipulation 3 D.1, ce qui montre que l'enthalpie de neutralisation d'acides fortement dissociés est indépendante de la nature de l'acide (HCl, H_3PO_4 ... la valeur couramment adoptée étant de $-57 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$).

2^e « neutralisation » - θ température finale du premier intervalle, $V_1 = V_{e1}$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V) / n_{H_2O}$ conduit à $\Delta T_2 H^0 = -43 \pm 2 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$, la valeur tabulée étant de $-49 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$.

3^e « neutralisation » - θ température finale du deuxième intervalle, $V_1 = V_{e2}$.

Le calcul de la moyenne de $Q(V) / n_{H_2O}$ conduit à $\Delta T_3 H^0 = -20 \pm 3 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$, la valeur tabulée étant de $-18 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$.

Remarque : la décroissance de $T = f(V)$ en fin de dosage s'explique par le fait qu'il n'y a plus réaction, mais seulement dilution d'une solution d'hydroxyde de sodium (à $-19^\circ C$) dans une solution à $37^\circ C$, ce qui refroidit cette dernière : on n'a donc pas de palier horizontal.