



Fiche :

Détermination de l'enthalpie et de l'entropie standard associées à la dissolution du chlorure d'argent (*Porteu p. 74*)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole	1
4	Autour de la manipulation	2

1 Introduction

Cette manipulation est intéressante dans la mesure où elle permet de remonter à la fois à l'enthalpie, l'entropie standard de réaction et donc finalement l'enthalpie libre standard de réaction de dissolution du chlorure d'argent. Elle rentre parfaitement dans le MC 6 Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques.

Gestes manipulateurs : Préparation de solution, mise en place du montage, exploitation de résultats.

2 Matériel

Nom	Formule brute	Masse molaire	quantité	Remarques
chlorure de potassium 0.01 M	KCl	74.5	50 mL	
nitrate d'argent 0.01 M	AgNO ₃	170	50 mL + quelques gouttes	
nitrate de potassium	KNO ₃	101	pont salin	

TABLE 1 – Liste des produits

Pour la manipulation, nous avons besoin en plus de :

- 1 millivoltmètre
- 2 électrodes d'argent
- 2 thermomètres
- 1 agitateur chauffant + cristalliseur

3 Protocole

- Réaliser le montage de la Fig. ??.

- Dans le compartiment 1 : introduire **50 mL** de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Dans le compartiment 2 : introduire **50 mL** de chlorure de potassium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes de nitrate d'argent.
- Placer un thermomètre dans chaque b cher : mettre le chauffage et l'agitation en route.
- Au fur et à mesure de l'élevation de température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température.
- Prendre des valeurs jusqu'à 60C.

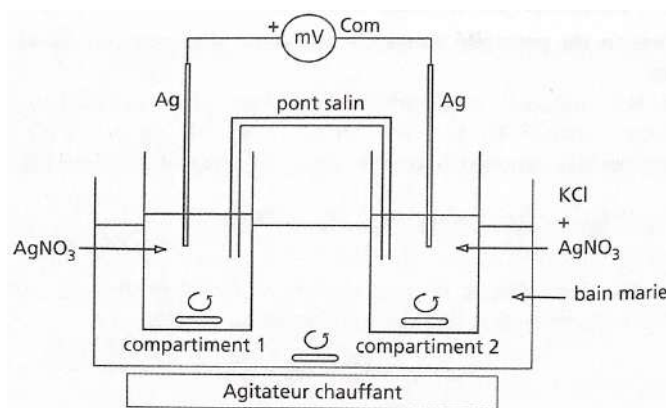


FIGURE 1 – Montage expérimental

Remarque – Le pont salin ne doit pas contenir d'ions chlorure. Il peut être constitué d'une bande de papier filtre imbibé d'une solution de nitrate de potassium. Il faut qu'il reste bien humide tout le long de la manipulation.

Remarque – On doit ajouter suffisamment d'ions Ag^+ pour observer la précipitation et pour que celle-ci se maintienne au cours de l'élevation de température. Il faut qu'il soit visible.

4 Autour de la manipulation

On forme en fait avec la précipitation une pile de concentration. Les concentrations en argent sont différentes dans les deux compartiments.

La réaction qui a lieu est :



L'équilibre de dissolution est caractérisé par son produit de solubilité :

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

Cela dépend de la température. Pour cet équilibre, on peut écrire :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K_s) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (3)$$

On a donc :

$$\ln K_s = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (4)$$

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham donc on néglige les variations de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ (on peut vérifier cela avec les relations de Kirchoff). On a donc d'après l'équation précédente une évolution linéaire de $\ln(K_s)$ avec la température.

On cherche maintenant à calculer $\ln(K_s)$ à différentes températures. Il est possible de l'exprimer en fonction de la différence de potentiel.

$$\Delta E(T) = E_1 - E_2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln([\text{Ag}^+]_{(1)}) - E^0 - \frac{RT}{F} \ln([\text{Ag}^+]_{(2)}) \quad (5)$$

$$\Delta E(T) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ag^+]_{(1)}}{[Ag^+]_{(2)}} \right) \quad (6)$$

En exprimant la concentration en ions $[Ag^+]_{(2)}$ on peut retrouver Ks.

$$[Ag^+]_{(2)} = \frac{K}{[Cl^-]_{(2)}} \quad (7)$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta E(T) = \frac{RT}{F} \ln([Ag^+]_{(1)}[Cl^-]_{(2)}) - \frac{RT}{F} \ln K_s \quad (8)$$

Avec $[Ag^+]_{(1)} = 10^{-2}$ mol/L et $[Cl^-]_{(2)} = 10^{-2}$ mol/L. Cela donne :

$$\ln(K_s) = \ln(10^{-4}) - \frac{F\Delta E(T)}{RT} \quad (9)$$

Pour chaque résultat (ΔE et T), $\ln(K_s)$ sera calculé selon (2). En traçant $\ln K_s = f(1/T)$, on obtient une droite de pente $-\frac{\Delta_r H^0}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^0}{R}$.

Théoriquement on a :

- $\Delta_r H^0 = 63.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^0 = 32.9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$