



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

TP 7 – Thermodynamique

Constante d'équilibre et température

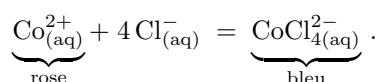
Objectifs

- ▷ Analyser qualitativement des expériences de déplacement d'équilibre.
- ▷ Réaliser : Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
- ▷ Réaliser des mesures par régression linéaire.

Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Un ordinateur avec Spyder.

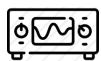
L'ion cobalt Co^{2+} en solution aqueuse a une vive couleur rose. En présence d'ions chlorure Cl^- en (très) forte concentration, il peut se former l'ion CoCl_4^{2-} , de couleur bleue, selon la réaction



La forte concentration d'ions chlorure sera obtenue par ajout d'acide chlorhydrique concentré. L'objectif de ce TP est d'étudier qualitativement puis quantitativement l'influence de la température sur cet équilibre.

I - Étude qualitative

I.A - Effet d'un apport d'ions chlorure en excès

 On part d'une solution S_1 obtenue par dissolution de $m_1 = 5 \text{ g}$ de chlorure de cobalt solide dans $V_1 = 250 \text{ mL}$ d'eau distillée. Le chlorure de cobalt se présente sous forme de sel hydraté, de formule chimique $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ ($M = 237,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : sa dissolution libère des ions Co^{2+} et Cl^- .

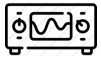
Prélever dans un premier tube à essais un même volume de solution S_1 et d'acide chlorhydrique concentré, puis dans un second tube un faible volume de solution S_1 et un grand volume d'acide chlorhydrique.

Acide chlorhydrique	« un peu »	« moyen »	« beaucoup »
Couleur			
Forme majoritaire			

 Interprétation en termes de principe de modération :

Espace 1

I.B - Effet de la température



On part d'une solution S_2 obtenue en mélangeant 50 mL de solution S_1 et 50 mL d'acide chlorhydrique concentré. On en prélève des échantillons placés dans des bains thermostatés de différentes températures.

Température				
Couleur				
Forme majoritaire				

Interprétation :

Espace 2

II - Étude quantitative de la dépendance en température

L'objectif de cette seconde partie est de déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de la réaction étudiée, via des mesures de constante d'équilibre à différentes températures. La manipulation d'acide chlorhydrique concentrée pouvant être dangereuse, nous allons exploiter directement les résultats donnés dans la publication qui a inspiré ce TP.

Document 1 : Protocole expérimental suivi

Dissoudre $m_0 = 1,15$ g de chlorure de cobalt solide ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $M = 237,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans $V_0 = 50$ mL d'eau distillée, ce qui forme la solution (S_0);

Prélever 25 mL de cette solution et le mélanger avec 25 mL d'acide chlorhydrique concentré à $C_{\text{ac}} = 12,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui forme la solution (S).

Remplir différents tubes à essais avec quelques mL de solution (S), et les plonger dans des bains thermostatés à différentes températures T ;

Patienter quelques minutes jusqu'à atteindre l'équilibre thermique, puis mesurer l'absorbance à 690 nm. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	10	20	30	38	46
Absorbance	0,236	0,438	0,712	1,076	1,43

II.A - Loi de Beer-Lambert



Les deux ions étant des espèces colorées, la spectrophotométrie est une technique adaptée pour étudier la réaction. La figure 1 représente les spectres d'absorption des deux ions étudiés.

1 - Quelle courbe correspond à quel ion ?

2 - Rappeler la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance de la solution aux concentrations des deux ions. Définir les grandeurs introduites.

3 - Justifier le choix de travailler à la longueur d'onde de 690 nm. En déduire une écriture simplifiée de la loi de Beer-Lambert.

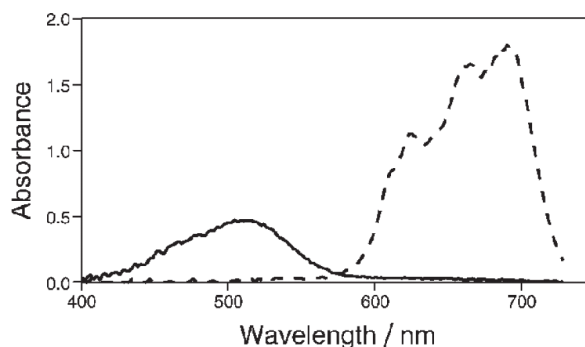


Figure 1 – Spectre d'absorption des deux ions étudiés.

II.B - Détermination des concentrations à l'équilibre



L'objectif de ce paragraphe est de relier les concentrations des trois espèces impliquées dans la réaction aux mesures expérimentales d'absorbance, afin d'en déduire une valeur expérimentale de la constante d'équilibre.

- 4 - Déterminer les concentrations initiales en ions Co^{2+} et Cl^- .
- 5 - Construire le tableau d'avancement de la réaction. Quelle approximation peut-on faire sur la concentration en ions chlorure ?
- 6 - Comment relier les concentrations des deux ions du cobalt à l'absorbance mesurée ?

II.C - Détermination des grandeurs thermodynamiques



On cherche maintenant à exploiter les mesures précédentes pour en déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. Ne pas hésiter à utiliser la fiche outil « Python pour les TP » !

Données :

- ▷ coefficient d'extinction molaire de CoCl_4^{2-} à 690 nm : $\varepsilon = 577,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;
- ▷ longueur d'une cuve de spectrophotométrie : $l = 1,0 \text{ cm}$.

- 7 - Dans un fichier Python, créer deux tableaux `numpy` reproduisant les mesures expérimentales de température et d'absorbance. Construire alors deux nouveaux tableaux calculant les concentrations en Co^{2+} et CoCl_4^{2-} .
- 8 - Exprimer la constante d'équilibre en fonction des différentes concentrations. Construire le tableau `numpy` correspondant.
- 9 - Rappeler la définition de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction. Construire le tableau `numpy` correspondant.
- 10 - Proposer et mettre en œuvre une méthode numérique permettant de déduire $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ des résultats précédents.

Une dernière étape naturelle consisterait les valeurs obtenues expérimentalement aux valeurs tabulées. Cependant, ici, l'accord est mauvais : comme la concentration en ions Cl^- est très élevée, son activité ne peut plus être assimilée à sa concentration, si bien que notre exploitation, correcte sur le principe, devient imprécise quantitativement. Il faudrait inclure dans le calcul des coefficients de correction d'activité, ce qui est trop élaboré à notre niveau.

TP inspiré du travail d'Anne Pucheu, professeure de chimie au lycée Mermoz à Montpellier, à partir de l'article « Gibbs Energy Changes during Cobalt Complexation : A Thermodynamics Experiment for the General Chemistry Laboratory » (*Journal of Chemical Education*, 2011, vol. 88, pp. 634-636)

Si un chimiste lit ce TP, qu'il me pardonne les raccourcis sur les complexes !