

TP n°10 : Etude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

Objectifs du TP :

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

Préparation du TP

On réalise une pile à l'aide des deux demi-piles suivantes :

- demi-pile (1) : un bécher contenant environ 50 mL de nitrate d'argent à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans lequel plonge une électrode d'argent,
- demi-pile (2) : un bécher contenant environ 50 mL de chlorure de potassium à $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ auquel on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'observer l'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent dans lequel plonge une électrode d'argent.

1. Dessiner la pile ainsi réalisée et préciser le branchement du voltmètre, la demi-pile (1) étant la cathode.
2. Exprimer la différence de potentiel $\Delta E = E_1 - E_2$ entre les deux électrodes d'argent en fonction des concentrations en ions argent $[Ag^+]_i$ de chaque demi-pile i .
3. Pourquoi ne peut-on pas utiliser un pont salin contenant des ions chlorures ?
4. On remarque que dès la 1ère goutte de nitrate d'argent versée dans la solution de chlorure de potassium, le précipité blanc apparaît. Déterminer la concentration en ions argent $[Ag^+]_2$ dans la demi-pile (2) en fonction du produit de solubilité K_s du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure $[Cl^-]_2$.
5. Montrer que la mesure de la différence de potentiel $\Delta E(T)$ permet d'accéder au produit de solubilité $K_s(T)$ du chlorure d'argent pour une température T donnée. Justifier en particulier pourquoi $\frac{[Ag^+]_1 \cdot [Cl^-]_2}{(C^\circ)^2} \approx 1,0 \cdot 10^{-4}$.
6. Dédire de cette étude, une méthode graphique permettant de déterminer l'enthalpie standard de précipitation de $AgCl_{(s)}$ et l'entropie standard associée.

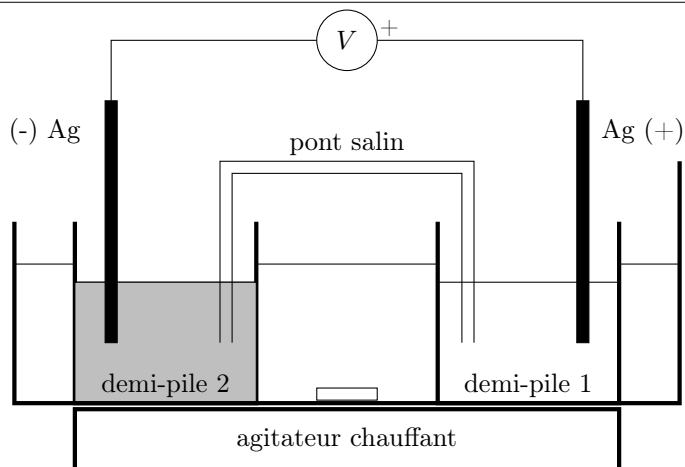
I Réalisation de l'expérience

I.1 Mesure à température ambiante

1. Réaliser chacune des deux demi-piles comme précisé dans la préparation du TP.
2. Fabriquer la pile, mesurer sa force électromotrice et la température des deux demi-piles à l'aide du thermocouple à votre disposition.

I.2 Mesures en fonction de la température

Afin de modifier la température de chacun des béchers on effectue un chauffage à l'aide d'un bain-marie en réalisant le montage ci-dessous :



- i. Placer la pile dans le cristalliseur puis ajouter l'eau nécessaire pour effectuer le bain-marie.
 - ii. Plonger la sonde thermométrique dans l'eau contenue dans le cristalliseur afin de réguler la température.
 - iii. Plonger le thermocouple dans la demi-pile (1).
 - iv. Pour des valeurs de température réparties tous les 3°C et comprises entre la valeur de la température ambiante et 60°C environ, mesurer à l'aide d'un voltmètre la différence de potentiel ΔE .
- Choisir une température de consigne pour la plaque chauffant 2°C au dessus de la valeur souhaitée pour la pile.**

II Exploitation des mesures

3. A partir de l'unique mesure effectuée à température ambiante, déterminer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent. Est-ce en accord avec les données thermodynamiques données ci-dessous pour $T = 298\text{ K}$?

Constituants	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^{+}$	$\text{Cl}_{(aq)}^{-}$
$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	-125,5	105,3	-166,8
$S_m^{\circ} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	96,1	72,6	56,4

4. A l'aide de Python, calculer $\ln(K_s(T))$ pour les différentes températures relevées.
5. Tracer $\ln(K_s(T))$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T étant exprimé en K.
6. En déduire à l'aide de la méthode de la régression linéaire, une valeur de $\Delta_r H^{\circ}$ et de $\Delta_r S^{\circ}$.
7. Comparer vos valeurs aux valeurs théoriques et conclure.