

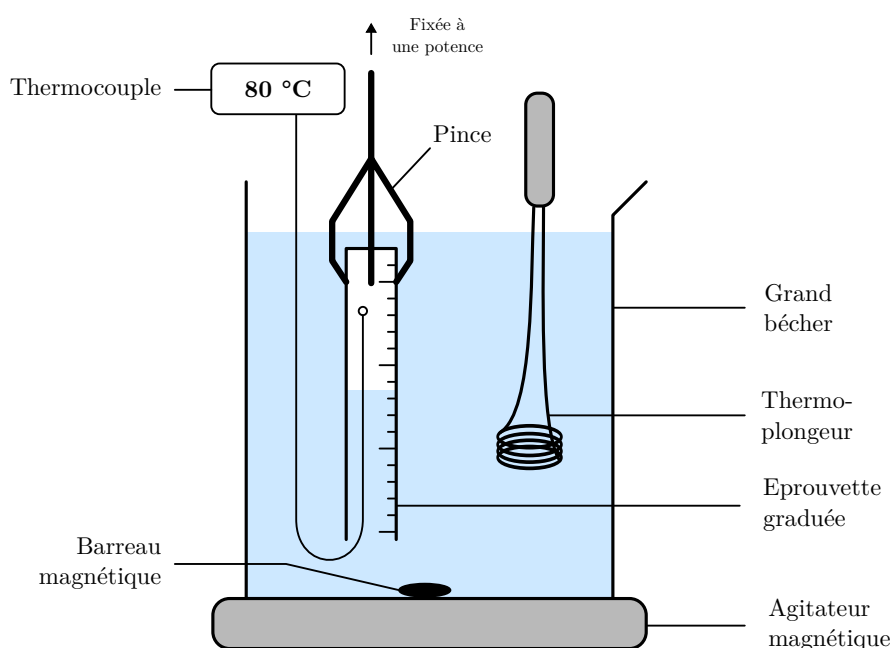
# Mesure d'une enthalpie libre de réaction

## I Documents

### Document 1 : Matériel

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Un agitateur magnétique chauffant et son barreau</li> <li>➤ Un grand bêcher</li> <li>➤ Une éprouvette graduée</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Un thermomètre</li> <li>➤ Un baromètre</li> <li>➤ Une pince et potence</li> </ul> |
|---|--|

### Document 2 : Entropimètre à bulle



### Préparation :

- Placer le thermomètre au fond de l'éprouvette et le fixer à celle-ci par exemple à l'aide d'un élastique
- Relever la pression atmosphérique au baromètre
- Remplir **doucement** le bêcher d'eau ainsi que l'éprouvette de sorte à laisser environ 1mL d'air
- Renverser celle-ci en bouchant son extrémité avec un doigt, afin de la plonger dans le bêcher comme indiqué sur le schéma
- Chauffer et agiter **doucement** jusqu'à 90 °C environ

### Utilisation :

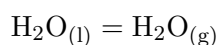
- Arrêter le chauffage en maintenant l'agitation modérée
- Sur une plage d'environ 30 à 40 °C, faire plusieurs relevés en mesurant la température  $T$  et la volume  $V$  de la phase gazeuse
- Lorsque l'évolution est devenue trop lente, vous pouvez l'accélérer en remplaçant une partie de l'eau du bêcher par de l'eau froide (ou des glaçons), ou bien en plaçant celui-ci dans un cristalliseur

**Précautions :**

- ▶ Le principal problème pouvant apparaître est la dissolution du dioxygène de l'air dans l'eau, perturbant l'équilibre étudié (celui de l'eau). C'est pourquoi on doit :
  - ▶ remplir doucement l'eau du bêcher ;
  - ▶ d'abord chauffer, pour retirer le plus d'air dissous ;
  - ▶ ne pas agiter trop violemment.
- ▶ **⚠** Faire bien attention à ne JAMAIS laisser allumé le thermoplongeur à l'air libre. En quelques secondes, la température monte trop vite et détruit le matériel **⚠**

**II Réalisation**

On considère l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre associée est donc

$$K^\circ = \frac{p_{\text{eau}}}{p^\circ}$$

On notera dans ce sujet


- ▶  $p_{\text{eau}}$  la pression partielle en eau à l'équilibre ;
  - ▶  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  la pression standard et  $p_0$  la pression atmosphérique ;
  - ▶  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits ;
  - ▶  $n_{\text{air}}$  la quantité de matière en air, piégée dans le gaz (et supposée constante) ;
  - ▶  $T, V$  la température et le volume du gaz (air + vapeur d'eau) piégé.
- ① En supposant que le refroidissement est suffisamment lent, exprimer  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de  $R, T, p_{\text{eau}}$  et  $p^\circ$ .

- ② Montrer que l'on peut mettre  $p_{\text{eau}}$  sous la forme


$$p_{\text{eau}} = p_0 - n_{\text{air}} \frac{RT}{V}$$

On aura pour cela négligé l'influence de la colonne d'eau sur la pression dans le bêcher.

③ Donner alors une l'expression de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de  $T$  et  $V$ .

④  Préparer l'entropimètre à bulle à calculer la quantité de matière d'air que vous avez ainsi piégé, à partir de son volume molaire :

$$V_m = \frac{n_{air}}{V} = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

⑤  Suivre le protocole d'utilisation en notant pour chaque mesure, la température  $T$  et le volume de gaz piégé  $V$ .

- ⑥ ✂ À l'aide d'un rapide code PYTHON, afficher l'évolution de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction de la température.
- ⑦ ✂ Peut-on se placer dans l'approximation d'ELLINGHAM ? Si oui, en déduire les valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .