

T.P. de Chimie – Thermodynamique – Partie 2

Georges Menzildjian / georges.menzildjian@ens-lyon.fr

Programme

- Manip 1** : Etude de l'équilibre estérification/hydrolyse
.....p2
- Manip 2** : Étude du binaire durène/phénanthrène
.....p4
- Manip 3** : Quelques tests autour de la solubilité
.....p6

Rappels sécurité

Respecter les consignes élémentaires de sécurité rappelées lors de la première séance :

- *port en permanence de la blouse et des **lunettes** ;*
- *rationnaliser l'usage des gants ;*
- *défense de manger en salle de TP ;*
- *manipuler sur les paillasse et lorsque nécessaire sous les bottes ;*
- *ne pas forcer sur les pièces en verre (outre leur prix généralement élevé, cela peut être très dangereux ; prévenir l'enseignant) ;*
- *après usage, rincer la verrerie à l'eau ou, si nécessaire, à l'acétone ou à l'éthanol puis à l'eau ;*
- *faire bon usage des flacons de récupération des solvants organiques et solutions de sels toxiques (ions cyanures, acides dans l'organique)*

Etude de l'équilibre estérification/hydrolyse

Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

Réaliser un montage à reflux et une estérification

Réaliser un dosage (direct ou indirect) par changement de couleur et estimer la valeur du volume à l'équivalence

Déterminer la composition de l'état final d'un système et l'avancement final d'une réaction

Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée

Déterminer une constante d'équilibre et une grandeur standard de réaction

Neutraliser une solution dans le cadre de la gestion des déchets

Référence

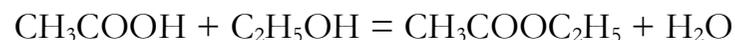
« Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre ! », Florence et Jérôme Girard, Editions De Boeck Supérieur, p 272.

Principe de l'expérience

Dans cette manipulation on va chercher à étudier l'équilibre entre les réactions d'estérification dans un sens et d'hydrolyse dans l'autre. Après une mise en œuvre du montage à reflux permettant de réaliser l'estérification, on effectuera une série de titrages permettant de remonter aux différentes concentrations des réactifs et produits.

La donnée de ces concentrations permettra alors de remonter à la constante d'équilibre de la réaction K° et donc à son $\Delta_r G^\circ$ à la température considérée.

La réaction support de cette étude est l'estérification de l'acide acétique en éthanoate d'éthyle dont le bilan est (on omet (l) pour plus de clarté) :



On introduira également une quantité catalytique d'acide sulfurique concentré afin d'accélérer l'estérification sans modifier – en principe – la position de l'équilibre chimique.

Il sera important d'en ajouter une quantité bien connue et d'en connaître précisément le titre car il sera présent en fin de réaction et sera dosé en même temps que l'acide acétique.

Le chauffage à reflux permet également d'accélérer la réaction et d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre du système.

Lorsque la réaction a atteint son équilibre, on titrera une fraction du milieu réactionnel par la soude afin de déterminer l'avancement et donc K° . On supposera que le titre de la soude (commerciale) est connu précisément.

Produits et matériel nécessaires

- Ethanol absolu (CAS : 64-17-5, M = 46,07 g/mol, $T_{\text{eb}} = 78,3^\circ\text{C}$)
- Acide acétique glacial (CAS : 64-19-7, M = 60,05 g/mol, $T_{\text{eb}} = 77^\circ\text{C}$)
- Ethanoate d'éthyle (CAS : 141-78-6, M = 88,11 g/mol, $T_{\text{eb}} = 118,1^\circ\text{C}$)
- Solution de phénolphtaléine (CAS : 77-09-8) *et/ou* de rouge de crésol (CAS : 1733-12-6) à environ 1 g/L dans l'éthanol à 50°
- Acide sulfurique à 95% (CAS : 7664-93-9)
- Solution d'hydroxyde de sodium commerciale de titre connu (1 mol/L, CAS : 1310-73-2)

Pipettes jaugées et graduées de 1 à 10 mL

Burettes graduées de 25 mL, béchers de 50 mL

Ballons monocols de 50 mL, avec réfrigérant à eau et chauffe-ballon adapté

Agitateurs magnétiques, pierre ponce

Manipulation

Réaction d'estérification

Dans un ballon monocol sec de 50 mL, introduire un barreau aimanté et quelques grains de pierre ponce.

Introduire *avec précision* les réactifs dans l'une des proportions suivantes :

Expérience	V _{AcOH} / mL	V _{EtOH} / mL	V _{ac. sulfur.} / mL
E1	11,4 (200 mmol)	11,6 (200 mmol)	1,0
E2	9,0 (157 mmol)	14,0 (240 mmol)	1,0
E3	14,0 (240 mmol)	9,0 (154 mmol)	1,0

Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon et chauffer à reflux pendant une heure.

Titration de l'acide sulfurique

Prélever précisément 0,5 mL de la solution d'acide sulfurique utilisée et les transvaser dans un bécher. Agiter.

Rincer la burette avec la solution titrante d'hydroxyde de sodium. Titrer l'acide, en utilisant un indicateur coloré au voisinage de l'équivalence.

Titration du milieu réactionnel

Laisser refroidir un peu et homogénéiser le mélange réactionnel obtenu s'il est biphasique. En prélever précisément 5,0 mL et les transvaser dans un bécher. Plonger le bécher dans un bain de glace. Agiter.

Titration du mélange, en utilisant un indicateur coloré au voisinage de l'équivalence.

Hydrolyse (si le temps le permet...)

Dans un ballon monocol sec de 50 mL, introduire un barreau aimanté et quelques grains de pierre ponce. Introduire *avec précision* les réactifs comme suit.

Expérience	V _{ester} / mL	V _{H₂O}	V _{ac. sulfur.} / mL
H	19,4 (200 mmol)	3,6 (200 mmol)	1,0

Adapter un réfrigérant à eau et chauffer à reflux pendant une heure.

Exploitation

Titration de la solution d'acide sulfurique

Ne pas oublier qu'il y a deux acidités à doser pour l'acide sulfurique, qui est un acide fort et se dissocie totalement en deux équivalents d'H₃O⁺ dans l'eau.

Esterification E1

On dresse le bilan suivant pour la réaction d'estérification :

acide	alcool	ester	eau
n _{0,acide}	n _{0,alcool}	0	0
n _{0,acide} - x	n _{0,alcool} - x	x	x

Le titrage réalisé avec l'hydroxyde de sodium dose l'ensemble des acidités présentes. On considère aussi que le volume total du milieu réactionnel demeure constant (24 mL). On dose seulement 5 mL de ce mélange et l'on a introduit 1 mL d'acide sulfurique qui n'a pas réagi.

Cela suppose que l'on néglige la quantité d'eau présente au départ. La trempe réalisée dans la glace permet d'éviter les réactions parasites du dosage.

D'où à l'équivalence :

$$\frac{24}{5} C_{\text{soude}} V_{\text{éq}} = (n_{0,\text{acide}} - x) + 2 V_{\text{sulf}} C_{\text{sulf}}$$

On peut donc calculer l'avancement x connaissant les autres paramètres.

À l'équilibre, on peut alors estimer la constante d'équilibre de la réaction d'estérification K_{ester} :

$$K_{\text{ester}} = \frac{x^2}{(n_{0,\text{acide}} - x)(n_{0,\text{alcool}} - x)}$$

Puis enfin on obtient : $\Delta_r G^\circ = -R T \ln (K_{\text{ester}})$.

Estérifications E2 et E3

On peut faire ici le même traitement qu'à la section précédente et obtenir une valeur de K_{ester} qui sera identique ou très proche à celle déterminée pour E1. On montre ainsi que la constante d'équilibre est indépendante de la quantité initiale de réactifs (ce sont l'avancement et le rendement qui changeront).

Hydrolyse H

En dressant un bilan similaire ici on peut obtenir la constante d'équilibre pour l'hydrolyse K_{hydro} , qui sera l'inverse de K_{ester} . Le rendement de l'hydrolyse sera aussi complémentaire à celui de l'estérification.

Remarques

- L'éthanol absolu (pour limiter la quantité d'eau apportée) contient quelques ppm de benzène et il donc doit être manipulé avec des gants.
- On suppose correcte la concentration de la soude ; on pourrait la doser avec une solution d'acide oxalique préparée précisément par pesée.
- Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint, on peut remettre le mélange réactionnel à chauffer à reflux pendant 30 minutes puis en doser à nouveau 5 mL; le volume équivalent devrait demeurer inchangé.
- Le chauffage à reflux se justifie ici par le caractère presque athermique de l'estérification (enthalpie de réaction quasi nulle : la constante de réaction ne dépend pas de la température en première approximation). La température jouera sur la vitesse mais pas la position de l'équilibre.
- En réalité, ici, l'acide sulfurique peut s'associer avec l'eau et donc la quantité d'acide introduite va avoir une influence sur la position de l'équilibre (ce qui ne devrait pas être le cas pour un catalyseur). Il faut donc veiller à toujours introduire rigoureusement la même quantité d'acide sulfurique dans les différentes expériences pour s'affranchir de cet effet et aboutir au même équilibre à chaque fois.

Etude du binaire durène/phénanthrène

Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

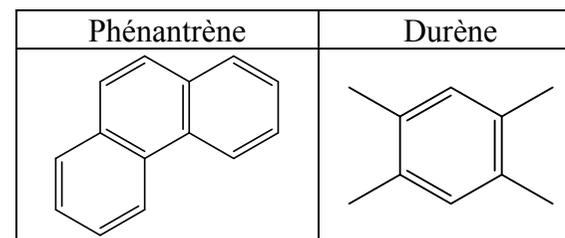
Relever une courbe d'analyse thermique à l'aide du logiciel LatisPro
Tracer un diagramme binaire solide/liquide à partir de relevés expérimentaux

Référence

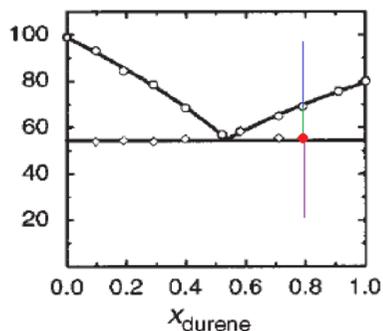
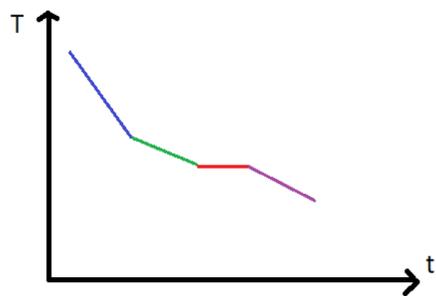
« Binary Solid-Liquid Phase Diagrams of Selected Organic Compounds – A Complete Listing of 15 Binary Phase Diagrams », J. Gallus et al., Journal of Chemical Education, 2001, Vol. 78 No. 7, p 961.

Principe de l'expérience

Dans cette manipulation on va chercher à tracer expérimentalement un diagramme binaire solide/liquide pour un mélange de deux composés organiques non miscibles à l'état solide et parfaitement miscibles à l'état liquide, le durène et le phénanthrène (représentés ci-dessous).



Grâce à un thermocouple et au logiciel d'acquisition LatisPro, la courbe d'analyse thermique en refroidissement du mélange binaire (à partir d'un mélange liquide à chaud) pourra être suivie pour différentes fractions molaires de durène et permettra de positionner différents points sur une verticale du diagramme comme illustré ci-contre.



La première rupture de pente dans le refroidissement correspond au passage d'une des portions du liquidus, puis la seconde conduit au palier eutectique et enfin la troisième correspond à un refroidissement global des solides.

Produits et matériel nécessaires

- Durène (CAS : 95-93-2, $M = 134,2$ g/mol, $T_{\text{fus}} = 79,2$ °C)
- Phénanthrène (CAS : 85-01-8, $M = 178,2$ g/mol, $T_{\text{fus}} = 101$ °C)

Carte d'acquisition LatisPro munie d'un adaptateur pour suivre des variations de température (matériel de physique P70.20) et d'un thermocouple de type K

Tubes à essai peu profonds, cristalliseur ou grand béccher, plaque chauffante (avec thermocouples pour la rétroaction si possible)

Manipulation

Calculer et peser précisément des masses de durène et de phénanthrène de sorte à avoir une quantité totale de solide d'environ 2 g pour chaque expérience pour chacune des fractions molaires en durène suivantes :

$$x_{\text{durène}} = \{0,1 ; 0,3 ; 0,45 ; 0,55 ; 0,65 ; 0,8\}$$

Les transvaser dans un tube à essai puis le plonger dans un bain d'eau chauffé au voisinage de l'ébullition à l'aide d'un thermocouple rétroactif.

Une fois les solides fondus, plonger un thermocouple de type K dans le mélange et le laisser équilibrer sa température quelques instants. Démarrer LatisPro et connecter le thermocouple à l'adaptateur puis au canal 1 de la carte d'acquisition.

Après quelques minutes et si le liquide est bien homogène, paramétrer une acquisition de température de 10 minutes sur LatisPro. Lancer l'acquisition et lever le tube hors de l'eau de plusieurs centimètres pour le refroidir.

S'il reste du temps, on pourra s'intéresser aux fractions molaires extrêmes du diagramme ($x_{\text{durène}} = 0$ et 1), mais le point à zéro risque d'être difficile à obtenir vu que l'on utilise un bain d'eau et non d'huile.

Exploitation

Tracer le diagramme en plaçant les points en température correspondant aux différentes valeurs de ruptures de pentes observées sur chaque verticale associée à une fraction molaire en durène.

Comparer les coordonnées de l'eutectique à leur valeur dans la littérature ($x_{\text{durène}} = 0,54$; $T_e = 55$ °C).

Rappel : La fraction massique en i notée w_i s'obtient à partir de la fraction molaire x_i correspondante d'après la formule :

$$w_i = \frac{M_i x_i}{\sum_k M_k x_k}$$

avec $\sum_k w_k = 1$ et $\sum_k x_k = 1$. D'où :

$$w_{\text{dur.}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{phen}}}{M_{\text{dur}}} \left(\frac{1}{x_{\text{dur}}} - 1 \right)}$$

Quelques tests autour de la solubilité

Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

Mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique d'un mélange par précipitation ou changement de phase

Mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH ou de la température sur la solubilité d'une espèce chimique

Comparer la solubilité d'une espèce dans différents solvants

Référence

« Epreuve Orale de Chimie – Capes/Agrégation Physique/Chimie », F. Porteu-de Buchère, Editions Dunod, p 272.

Produits et matériel nécessaires

- Soude 0,1 M (CAS : 1310-73-2)
- Acide chlorhydrique 1 M (CAS : 7647-01-0)
- Ammoniaque 1 M (CAS : 7664-41-7)
- Cyclohexane (CAS : 110-82-7)
- Toluène (CAS : 108-88-3)
- Chlorure de sodium (CAS : 7647-14-5)
- Nitrate de potassium (CAS : 7757-79-1)
- Sulfate de cuivre anhydre (CAS : 7758-98-7)
- Sulfate de zinc (CAS : 7733-02-0)
- Diiode (CAS : 7553-56-2)
- Iodure de potassium (CAS : 7681-11-0)
- Permanganate de potassium (CAS : 7722-64-7)
- Chlorure de tetrabutylammonium (CAS : 1112-67-0)
- 1 sachet d'aspégique 500 mg
- Tubes à essais, bouchons, entonnoirs + supports, pipettes

Test A : Limite de solubilité et effet d'ion commun

Dans une cinquantaine de mL d'eau distillée, ajouter du chlorure de sodium solide par petites portions, en agitant continuellement, jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus. La quantité totale de NaCl à ajouter est supérieure à 15 g., sa solubilité dans l'eau étant de l'ordre de $350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Filtrer la solution saturée obtenue et, sous la hotte, y ajouter quelques gouttes de HCl concentré. On observe la formation d'un précipité blanc fin de NaCl.

Pour illustrer l'effet d'ion commun, penser à utiliser de l'acide assez concentré pour limiter la dilution. Garder en tête que la précipitation peut être lente.

La précipitation par effet d'ion commun illustre le principe de Le Châtelier (loi de modération des équilibres) sur l'équilibre de dissolution de NaCl. L'ajout d'un excès d'ions chlorure (ions communs) provoque en effet un déplacement de l'équilibre dans le sens de leur consommation, donc de la précipitation de NaCl observée.

Test B : Influence de la température

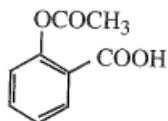
Dans un tube à essais, préparer une solution saturée de nitrate de potassium dans un minimum d'eau froide. Chauffer la solution : il y a dissolution complète. Laisser refroidir : le nitrate de potassium cristallise.

Cette expérience illustre que lorsque la dissolution d'un solide dans l'eau est endothermique, alors, d'après la loi de Van't Hoff, on peut s'attendre à ce que la constante thermodynamique de l'équilibre de dissolution K_s augmente avec la température. Par conséquent, comme c'est le cas ici, la solubilité du composé augmente avec la température.

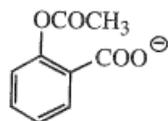
Test C : Influence du pH

Verser la moitié d'un sachet d'aspégic 500 mg dans 25 mL d'eau (il y a dissolution) et la seconde moitié dans 25 mL d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'aspirine précipite).

L'aspirine ou acide acétylsalicylique est peu soluble dans l'eau sous sa forme acide non chargée mais l'est au contraire sous sa forme basique chargée qui peut interagir favorablement avec les molécules d'eau.



forme acide de l'aspirine



forme basique de l'aspirine

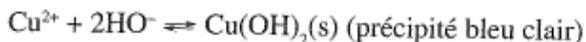
L'aspégic contient de l'acétylsalicylate de lysine, donc se dissout très bien dans l'eau mais à l'inverse précipite en milieu acide.

Test D : Influence de la complexation

Dans 2 tubes à essais, introduire respectivement 1 à 2 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1 à 2 mL de sulfate de zinc à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter quelques gouttes de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans chacun des tubes pour former les hydroxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (précipité bleu clair) et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (précipité blanc). Ajouter alors, en homogénéisant, quelques gouttes d'ammoniac à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à observer la disparition complète des précipités (formation de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ bleu céleste dans le premier tube et de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ incolore dans le second).

Bien ajouter la soude goutte à goutte à la solution de sulfate de zinc pour observer la formation du précipité blanc. Un ajout trop rapide conduit directement à la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, complexe soluble et incolore.

On commence par former les précipités selon :



Ces derniers peuvent être dissous par complexation, un excès suffisant de ligand permettant de déplacer l'équilibre vers la droite jusqu'à disparition du précipité.



Test E : Dissolution et polarité des espèces

Placer 1 cristal de diiode dans quelques mL de cyclohexane : il s'y dissout facilement et on obtient une solution rose caractéristique de I_2 dans un solvant organique. Placer 1 cristal de diiode dans quelques mL d'eau : il ne s'y dissout quasiment pas. Ajouter quelques grains d'iodure de potassium et agiter : il y a dissolution et on obtient une solution brun-jaune caractéristique de l'ion I_3^- .

Le diiode est une molécule apolaire bien soluble dans le cyclohexane mais très peu soluble dans un solvant polaire comme l'eau ($s = 10^{-3} \text{ mol/L}$). L'ajout d'iodure de potassium permet de former une espèce chargée beaucoup plus soluble que le diiode dans l'eau, ce qui déplace son équilibre de dissolution.

Test F : Transfert de phase d'une espèce ionique

Dans un tube à essais, mettre quelques cristaux de permanganate de potassium dans un peu de toluène : KMnO_4 y est insoluble. Ajouter de l'eau et agiter. Le permanganate, violet, se dissout dans la phase aqueuse (inférieure). Ajouter alors un peu de chlorure ou de bromure de tétrabutylammonium solide (agent de transfert de phase) et agiter : MnO_4^- se complexe à l'ammonium et le complexe passe ainsi dans la phase organique qui devient violette.

Dans cette expérience on ne peut hélas pas remplacer le toluène par le cyclohexane qui ne convient pas ici. A manipuler avec précautions donc !

Les ions permanganate sont très peu solubles dans le toluène car polaires. L'agent de transfert de phase va, puisqu'il possède une partie polaire (ammonium) et une partie apolaire (groupement butyle), se placer à l'interface entre les deux phases. L'association des ions permanganate à l'ammonium formera alors un adduit neutre qui pourra passer dans la phase organique.

Cette méthode est employée lorsque l'on souhaite par exemple oxyder un composé présent en phase organique avec les ions permanganate.