

MC6 Détermination de grandeurs standard de réaction

Lucie Marpoux, Annabelle Peyronnet

October 2021

1 Introduction

Définition de grandeur standard Valeur d'une fonction thermodynamique dans son état standard caractérisé par une pression, molalité ou une concentration standard. On note ici que la température n'intervient pas dans cette définition.

Grandeur de réaction qui nous intéresse aujourd'hui : l'enthalpie libre liée à la constante d'équilibre associée à la réaction (PKs Pka ici)

L'enthalpie liée à l'énergie associée à la réaction

L'entropie associée au désordre créé par la réaction.

Intérêt industriel : optimisation de réaction. (chercher exemple) Haber Bosch synthèse de l'ammoniac, un classique, la réaction est exothermique donc on ne devrait pas chauffer (mais on le fait pour la cinétique) et pression élevée (car somme coef stoechio des gaz négatifs $\rightarrow \Delta_r S^\circ$ négatif)

Lors de ce montage on va déterminer plusieurs grandeurs standard de réaction : l'enthalpie standard de réaction grâce à une expérience de calorimétrie puis grâce à une expérience de potentiométrie. Cette dernière nous permettra également d'obtenir une entropie standard ainsi qu'à l'enthalpie libre de réaction.

2 Détermination de grandeur standard par calorimétrie

Manipulation Dosage de l'acide phosphorique (calorimétrie)

Bibliographie Des expériences de la famille Acide-Base. Danielle Cachau-Herreillat

introduction de la manip Réaction acide base exothermique : on peut faire un dosage avec calo.

Phase de manip présentée Masse en eau du calorimètre? Dosage par calorimétrie traitement regressi

Objectif de la manip Obtenir enthalpie et entropie à partir des potentiels

Quantification enthalpie et entropie

Questions On aurait pu remonter à une autre grandeur? Pas directement mais avec pka on remonte à enthalpie libre.

Transition Conclusion sur la manip : On trouve bien une enthalpie négative donc bien exothermique comme on s'y attendait + on voit les trois acidités (pas le cas pour pH métrie) MAIS on a accès ici seulement à l'enthalpie. Prochaine manip : accès aux trois grandeurs.

3 Détermination de grandeurs standard de réaction par potentiométrie

Manipulation Détermination de l'enthalpie et de l'entropie standard associées à la dissolution du chlorure d'argent.

Bibliographie : L'épreuve orale du CAPES de chimie. Florence Porteu-de-Buchère

Introduction manip D'un coté AgNO_3 , de l'autre $\text{AgNO}_3 + \text{KCl}$ donc précipitation donc concentration en Ag^+ différente des deux cotés. D'un coté fixée par l'éq de précipitation, de l'autre fixe.

Phase de manip présentée Toute la manip (prise de points) puis traitement informatique avec regressi. (Préparer sur fiche : les calculs et écriture des résultats) Incertitudes

Objectif de la manip Obtenir toutes les grandeurs standard et montrer qu'on a une variation de l'enthalpie en fonction de la température.

Quantification AVEC APPROXIMATION D'ELLINGHAM.

Questions Quel type d'électrode? Première génération : métal et ion soluble dont la forme métallique correspond au réducteur du couple d'oxydoréduction.

Approximation d'ellingam valable quand? intervalle de température choisit restreint et hors changement de phases.

Transition Conclusion sur la manip : on a facilement obtenu les trois grandeurs de réactions. Comparer à la première manip.

4 Conclusion

On a vu que : Plusieurs manières expérimentales de trouver des grandeurs standards de réaction. On peut aussi obtenir l'enthalpie standard avec des expériences de spectroscopie (pka BBT).

Ouverture Attention connaître les grandeurs standard n'implique pas qu'on connaît tout ce qui se passe chimiquement : problème de la cinétique.

5 Manipulation imposée

Intérêt de la réaction Réalisable au moins en L3 requiert du matériel très spécifique et l'utilisation de produits dangereux : eau oxygénée provoque des brûlures, BH_3 réagit violemment en présence d'eau d'où la nécessité d'une atmosphère inerte. De plus y'a des seringues risque d'accident c'est tout pourri pour du lycée ou de la prépa. Cependant elle présente l'avantage de montrer à la fois la régio et la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration oxydation qui résulte en l'ajout d'eau sur un alcène. Ici on a d'abord hydroboration : sensible à l'encombrement, le bore s'ajoute donc sur le côté de la double liaison la moins encombrée ce qui rend la réaction régiosélective. La stéréosélectivité s'explique par plusieurs facteurs : une addition syn de H et de B, la face avant étant encombrée cela se fait par la face arrière, poussant le méthyle par l'avant puis lors de l'oxydation il y a rétention de configuration lié au bore : le OH se trouve donc comme le bore vers l'arrière.

Protocole : Réaliser un montage à atmosphère inerte. Utiliser un ballon tricole de petite taille (mini chimie) et déposer 750 mg (5,5 mmol) d'alpha pinène dans le ballon ainsi qu'une olive. Ajouter un réfrigérant muni d'une garde à CaCl_2 . Faire l'atmosphère inerte. Prélever à l'aide d'une seringue 3 mL de BH_3 à 1 M (3 mmol) et les mettre dans le ballon. Agiter et chauffer à 50°C pendant 10 min.

Petites remarques sur les quantités, on a pour 1 équivalent de BH_3 environ moins du double (2 équivalent d'alcène) je pense que c'est dû au fait qu'on peut greffer deux alcènes sur un même BH_3 car toujours la lacune une fois ajoutée une fois. Pourquoi pas une troisième parce que y'a toujours une lacune? je pense qu'à partir de 2 c'est trop encombré donc on s'arrête. Donc en fait malgré les apparences ça serait plutôt BH_3 qui serait en "excès", il en resterait à la fin et en soit c'est mieux parce qu'on peut le dégager par hydrolyse.

Ajouter ensuite un bain de glace et déboucher (on va avoir un dégagement gazeux de dihydrogène lors de l'hydrolyse donc si c'est bouché c'est pas top je pense). Ajouter ensuite 1.875 mL de soude à 3M (98 mmol (0,11 mmol) si je calcule bien sert juste à déprotoner l'eau oxygénée (en excès)) et 1.875 mL de H_2O_2 à 30 % (en masse ou en volume? si en masse : 15,9 mmol en excès par rapport au pinène hydroboré). Chauffer

à reflux pendant 20 min. Ajouter un bain de glace. Introduire le mélange dans une ampoule à décanter. Séparer phase orga et phase aqueuses, extraire la phase orga avec ether de pétrole. Laver la phase orga avec 10,0 mL de HCl (reste de soude?) à 0,2 M puis plusieurs fois à l'eau (2x5 mL) (si reste d'acide borique?). Sécher avec Na₂SO₄. Evaporer à l'évaporateur rotatif.

6 Phase de manip présentée

Phases d'extraction et point de fusion. Parler RMN et polarimétrie.

7 Conclusion sur la manipulation imposée

Bonne manip pour regio et stereoselectivité mais beaucoup de produits toxiques.