

MC 15 : Détermination de grandeurs standard de réaction

Plan et transition

I- Détermination d'enthalpie libre standard de réaction via la constante d'équilibre

A) Étude d'un équilibre acido-basique

Cachau acide-base p. 259 : Dosage de l'acide acétique (manip 138)

Phase de manip : **Titrage pH-métrique**

Note : Relevé T pour remonter de K_a à $\Delta_r G^\circ$

Tr : La constante d'acide est caractéristique des espèces acido-basique de Bronsted. Mais ceux-ci ne représente qu'un cas limité par rapport à celui des acides et bases de Lewis

B) Étude d'un équilibre de complexation

Grüber p. 193 : Méthode de Job (manip 94)

Phase de manip : **Préparation d'une solution + spectre UV-VIS**

Note : Faire les solutions à la burette

Relevé T pour remonter à $\Delta_r G^\circ$

Tr : La détermination de la constante d'équilibre à une température fixe nous limite à la détermination de l'enthalpie libre standard de réaction uniquement. Or, il existe d'autres grandeur standard de réaction que nous pouvons calculer

II- Vers la détermination d'autres grandeurs de réaction

A) Détermination de l'enthalpie standard de réaction

Sarrazin p. 77 : Mesure du potentiel standard (manip 209)

Phase de manip : **Mesure au calorimètre**

Note : $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

Tr : Pour exploité totalement le calcul nous avons eu besoin de la valeur tabulée d'entropie standard de réaction. Celle-ci peut être déterminer en étudiant la variation de l'enthalpie libre standard de réaction avec la température

B) Détermination de l'entropie standard de réaction

Fosset p. 106 : Dissolution de l'acide benzoïque (manip 126)

Phase de manip : **Titrage colorimétrique**

Discours

Introduction :

- ◆ **Grandeur de réaction** = dérivée partielle d'une grandeur extensive par rapport à l'avancement à T et P fixé
- ◆ **Grandeur standard de réaction** = grandeur de réaction avec les constituants pris dans leur **état standard**
- ◆ **État standard** :
 - **Gaz** : (hypothétique) **GP** à la température **T** et sous la pression **P°**
 - **Phase condensé** : constituant **pur**, dans l'état physique considéré pour le mélange à T, sous la pression **P°**
 - **Soluté** : constituant à la concentration **c° = 1M**, à T et P°, se comportant comme en solution infiniment dilué
- ◆ Les grandeurs standard de réaction **ne dépendent que de T**
Approximation d'Ellingham : $\Delta_R H^\circ$ et $\Delta_R S^\circ$ indépendant de T
- ◆ On va étudier que des exemples prenant en compte des solutés et des constituants en phase condensée
- ◆ On approxime grandeur standard au grandeur de réaction
- ◆ Comment les calculer ?
 - Via des **études calorimétriques** $\Rightarrow \Delta H$ relié à $\Delta_R H^\circ$
 - Par le **calcul de la constante d'équilibre**

Manip 1 :

- On approxime concentration et activité
- **Acide acétique** = acide de Brønsted et OH^- = base
- Acide acétique contenu dans le vinaigre $\Rightarrow$ technique qui sert au dosage du vinaigre $\Rightarrow$ détermination du degré d'acidité
- Historiquement, **dosage par K_2CO_3** et **équivalence** repérée par la **fin du dégagement gazeux**
- A la **demi-équivalence**, autant d'acide que de base du couple $\Rightarrow \text{pK}_a = \text{pH}$

Support : Réaction de titrage, définition de K_a

Manip 2 :

- **Méthode de Job**, inventé par Paul Job en 1928
- Concentration des solutions mères identiques
- Fe^{3+} et SCN^- introduit en proportion différentes
- Formation d'un complexe **coloré par transfert de charge métal-ligand**
- On relève l'absorbance maximale (seul le complexe absorbe)
- On trace **$A = f(V_{\text{Fe}}/V_{\text{tot}})$** $\Rightarrow$ maximum donne la **stœchiométrie**
- **$A/C_M C_L = f(A/C_M + C_L/C_M C_L)$** $\Rightarrow$ pente donne K_f
- **Ajout de KNO_3** $\Rightarrow$ force ionique constante $\Rightarrow$ **coefficient d'activité constant**

Support : Équation et constante d'équilibre, calcul

Manip 3 :

- Réaction **exothermique**
- Transformation **adiabatique** (mais approximation car perte par système ouvert)
- On calcul $\Delta_R H^\circ$:

Cycle de Hess => $\Delta_r H^\circ$ à température initiale

- $\Delta_r S^\circ = 51,23 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Incertitude sur la masse car Mg oxydé en surface

Support : Équation de réaction, formule de calcul

Manip 4 :

- Équilibre entre la forme solide et la forme soluble dans l'eau
Donc $K = [\text{PhCOOH}]_{\text{aq}}$
- $\ln(K) = f(1/T) \Rightarrow \Delta H^\circ$ et ΔS°
- $\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ réaction **endothermique**

Support : Formules, structure de l'acide, équation de titrage

Conclusion : On a vu plusieurs méthodes pour le calcul des grandeurs standard de réaction. Néanmoins, il ne faut pas oublier que ces calculs ne sont pas exacts et relèvent de **plusieurs approximations** :

- Ellingham
- **Activité = concentration**
- Pas toujours dans l'état standard pour les constituants
-

Ouverture : Les grandeurs de réaction permettent de traduire la thermodynamique d'une réaction. Néanmoins, lors de l'étude d'une réaction, il faut également **prendre en compte la cinétique** de la réaction, à l'exemple des **réactions d'oxydoréduction** où une réaction favorable thermodynamiquement peut être bloquée cinétiquement