

MC 6 Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques

Table des matières

1	Acides et bases de Lewis et Bronsted	3
1.1	Etude des propriétés d'un diacide	3
1	Protocole	3
2	Autour de la manipulation	3
1.2	Détermination de l'équilibre relatif de deux complexes	3
1	Protocole	3
2	Autour de la manipulation	3
1.3	Détermination d'une constante d'association	3
1	Protocole	3
2	Autour de la manipulation	4
1.4	Détermination de l'enthalpie et l'entropie de réaction	4
1	Protocole	4
2	Autour de la manipulation	4
2	Cinétique chimique macroscopique	7
2.1	Influence de la concentration en réactif	7
1	Protocole	7
2	Autour de la réaction	7
2.2	Influence de la température et énergie d'activation	7
1	Protocole	7
2	Autour de la réaction	7
3	Détermination de grandeurs standard de réaction	9
3.1	Détermination de grandeur standard par calorimétrie	9
1	Protocole	9
2	Autour de la manipulation	9
3.2	Détermination de grandeur standard par potentiomètre	9
1	Protocole	9
2	Autour de la manipulation	9
4	Constantes d'équilibre et de vitesse	10
4.1	Déterminaiton de la constante de vitesse	10
1	Protocole	10
2	Autour de la réaction	10
4.2	Détermination d'une constante d'équilibre	10
1	Protocole	10
2	Autour de la manipulation	10

5	Facteur influençant la composition d'un système à l'équilibre	11
5.1	Influence de la température d'un équilibre de dissolution	11
1	Protocole	11
2	Autour de la manipulation	11
5.2	Déplacement de l'équilibre par retrait d'un produit	11
1	Protocole	11
2	Autour de la manipulation	11
6	Position d'équilibre chimique et facteurs d'influence	12
6.1	Détermination d'une constante d'équilibre	12
1	Protocole	12
2	Autour de la manipulation	12
6.2	Modification de la constante d'équilibre par modification de la température et de la salinité	12
1	Protocole	13
2	Autour de la manipulation	13
7	Catalyseur	15
7.1	Rôle du catalyseur sur l'avancement d'une réaction, détermination du rendement	15
1	Protocole	15
2	Autour de la manipulation	15
7.2	Grandeurs caractérisant les performances d'un catalyseur	15
1	Protocole	15
2	Autour de la manipulation	15

Chapitre 1

Acides et bases de Lewis et Bronsted

1.1 Etude des propriétés d'un diacide

Détermination du pKa du BBT(Cachau p.132)

1 Protocole

Voir Cachau

2 Autour de la manipulation

Voir Fiche

1.2 Détermination de l'équilibre relatif de deux complexes

Electrochimie en régime stationnaire : étude du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Gruber p.103)

1 Protocole

Voir Gruber p.103 + protocole Lise

2 Autour de la manipulation

Voir montage Lise

1.3 Détermination d'une constante d'association

Vérification de la stoechiométrie de l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (Cachau-rédox p.308) ou,

Méthode de Job (Gruber p.193).

1 Protocole

Voir Cachau-ab p.308 ou Gruber p.193.

2 Autour de la manipulation

Voir fiche pour méthode de Job. Cachau explique bien.

1.4 Détermination de l'enthalpie et l'entropie de réaction

Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité : introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff (Fosset p.106 + AC 2003 n264).

Remarque – Gestes manipulateurs : Préparation de solution, descente de burette, titrage, discussion des incertitudes, bain chauffant

1 Protocole

Voir Fosset p.106 + AC 2003 n264

2 Autour de la manipulation

Cette manipulation est présentable à des étudiants de 1^{re} année à l'INSA. On peut également la placer à un niveau L2 pour illustrer le cours de thermochimie.

Objectifs – Déterminer à différentes températures, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. On peut remonter ainsi au $K_s(T)$.

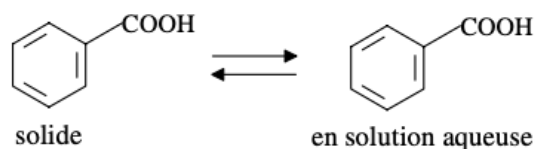


Figure 1.1 – Equation de solubilisation

Définition – **solubilité (s)** : la solubilité représente à une température donnée la quantité de matière maximale d'acide benzoïque, sous toutes ses formes que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.

$$s = [PhCOOH]_{aq} + [PhCOO^-]_{aq} \quad (1.1)$$

Thermodynamique de la solubilité

La constante thermodynamique $K_s(T)$ s'exprime en fonction des activités des composés et ne dépend dans un solvant que de la température.

$$K_s(T) = \frac{a_{PhCOOH_{aq}}}{a_{PhCOOH_s}} \quad (1.2)$$

Soit dans une solution idéale :

$$K_s(T) = \frac{[PhCOOH]}{c^0} \quad (1.3)$$

Une hypothèse qui est intrinsèque à cela est que l'acide benzoïque n'interagit qu'avec l'eau. C'est raisonnable tant que la concentration reste faible. Comme on a encore présence de solide à l'équilibre, on peut supposer qu'il y a saturation. On suppose également qu'on a principalement des ions $PhCOOH$ en solution sinon on ne peut pas déterminer la solubilité avec le titrage à la soude. On vérifiera cette hypothèse.

Remarque – Prélever avec la pipette peut être pénible, la meilleure méthode qu'on a c'est : double filtre + élastique au bout

Comme toutes les constantes thermodynamiques d'équilibre, $K_s(T)$ ne dépend que de la température selon la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_s(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1.4)$$

Avec $\Delta_r H^0$ l'enthalpie standard de la réaction de dissolution ($J \cdot mol^{-1}$). On intègre et on obtient :

$$\ln(K_s(T)) = \frac{-\Delta_r H^0}{RT} + Cte \quad (1.5)$$

Donc on peut remonter à $\Delta_r H^0$ en traçant $\ln(s) = f(1/T)$.

Effet du sel

On modifie la force ionique de la solution en ajoutant du sel. Lorsqu'un soluté est dissout en grande concentration, l'activité des espèces change et donc la solubilité.

Résultats et discussion

Les résultats sont présentés dans la Fig. 6.2. Dans cette étude, chaque groupe de la classe fera une des conditions présentées. Les résultats donnent comme enthalpie standard $25.9 kJ \cdot mol^{-1}$ pour une valeur tabulée de $27.2 kJ \cdot mol^{-1}$. La solubilité dépend peu de la concentration en sel.

Remarque – Cette manipulation peut être particulièrement intéressante car on remonte directement au coefficient d'activité de l'espèce.

Pour plus d'informations : <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n264-mars-2003/>

Tableau I - Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium.

Solvant	Température (°C)	s (mol/L)	s (g/L)
Eau pure	36,0	$3,94.10^{-2}$	4,81
Eau pure	35,8	$3,94.10^{-2}$	4,81
Eau pure	30,0	$3,22.10^{-2}$	3,93
Eau pure	29,9	$3,19.10^{-2}$	3,90
Eau pure	24,4	$2,67.10^{-2}$	3,26
NaCl 192,54 g/L	36,0	$1,09.10^{-2}$	1,33
NaCl 192,54 g/L	29,8	$8,48.10^{-3}$	1,04
NaCl 192,54 g/L	24,7	$7,44.10^{-3}$	0,91
NaCl 96,27 g/L	35,8	$2,09.10^{-2}$	2,55
NaCl 96,27 g/L	29,8	$1,76.10^{-2}$	2,15
NaCl 96,27 g/L	23,6	$1,39.10^{-2}$	1,70
NaCl 5 g/L	22,9	$2,54.10^{-2}$	3,10
NaCl 10 g/L	22,9	$2,42.10^{-2}$	2,95
NaCl 20 g/L	22,9	$2,24.10^{-2}$	2,74
NaCl 30 g/L	23,1	$2,16.10^{-2}$	2,63
NaCl 40 g/L	23,1	$2,05.10^{-2}$	2,50
NaCl 50 g/L	23,1	$1,87.10^{-2}$	2,28

Figure 1.2 – Résultat solubilité, source : <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n264-mars-2003/>

Chapitre 2

Cinétique chimique macroscopique

2.1 Influence de la concentration en réactif

Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine (Gruber p.131)

Remarque – Gestes manipulateurs : préparation de solution, dosage et étalonnage d'une solution, UV, suivi cinétique, traitement de données

1 Protocole

Voir Gruber p.131

2 Autour de la réaction

Gruber p.131 suffisant

2.2 Influence de la température et énergie d'activation

Suivi conductimétrique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (Daumarie p.71)

Remarque – Gestes manipulateurs : Préparation de solution, mise en place du montage, lancement, prise de points, exploitation de mesure, manipulation Python

1 Protocole

Voir Daumarie p.71 + mon protocole pour acide-base.

2 Autour de la réaction

Remarque – Si on a le temps on peut comparer l'approche acide-base et l'approche conductimétrique

Le tableau d'avancement de la solution est :

	tBuCl	+	2 H ₂ O	->	tBuOH	+	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
t = 0	a		excès		0		0		0
t	a-x		excès		x		x		x
t _∞	ε		excès		a		a		a

Tableau 2.1 – Tableau d'avancement de la réaction

On a donc en traduisant cela en terme de conductivité :
 A t = 0,

$$\sigma = \sigma_0 \quad (2.1)$$

A t quelconque :

$$\sigma = (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)x + \sigma_0 \quad (2.2)$$

Pour un temps infini :

$$\sigma_\infty = (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)a + \sigma_0 \quad (2.3)$$

Dans le cas de l'hypothèse à l'ordre 1 par rapport au tBuCl :

$$v = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = k'[tBuCl] = k'(a - x) \quad (2.4)$$

On intègre en fonction du temps :

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k't \quad (2.5)$$

En remplaçant les concentrations par rapport aux conductivités :

$$\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = k't \quad (2.6)$$

En traçant cela on peut vérifier l'ordre 1.

Remarque – Il peut être intéressant de vérifier les autres ordres et de comparer les r² et montrer qu'on a bien l'ordre 1.

Pour l'ordre 0 on trace :

$$\sigma - \sigma_0 = k't \quad (2.7)$$

Pour l'ordre 2 :

$$-\frac{1}{\sigma_\infty - \sigma} + \frac{1}{\sigma_\infty - \sigma_0} = k't. \quad (2.8)$$

On peut pour cette réaction discuter de l'importance de la polarité du solvant. On peut également regarder les effets de température en traçant pour différentes valeurs de T.

Remarque – Le mécanisme est un mécanisme de type SN₁ il peut être intéressant de le discuter. On regarde les énergies d'activations. On voit dans le Daumarie qu'elle est plus faible dans un solvant plus polaire ce qui signifie qu'on passe par un intermédiaire chargé ce qui va dans le sens du mécanisme. L'étape 1 serait l'ECD.

Chapitre 3

Détermination de grandeurs standard de réaction

3.1 Détermination de grandeur standard par calorimétrie

Dosage de l'acide phosphorique (Cachau acide-base p.190)

Remarque – Gestes manipulateurs : étalonnage de solution, chute de burette, Incertitude, calorimétrie

1 Protocole

Cachau acide-base p.190.

2 Autour de la manipulation

Voir Fiche.

3.2 Détermination de grandeur standard par potentiomètre

Détermination de l'enthalpie et entropie standard de réaction associé à la dissolution du chlorure d'argent (Porteu-de-Buchère p.74)

Remarque – Gestes manipulateurs : Préparation de solution, Prise de point, exploitation de données

1 Protocole

Voir Porteu-de-Buchère p.74

2 Autour de la manipulation

Marche très bien mais montage pénible. Faite par Lucie.

Chapitre 4

Constantes d'équilibre et de vitesse

4.1 Détermination de la constante de vitesse

Décoloration de l'érythrosine (Gruber p.131) (UV) ou

Suivi conductimétrique de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle (Daumarie p.71) (conductimétrie)

1 Protocole

Voir Fiche moi (hydrolyse) ou Gruber p.131

2 Autour de la réaction

4.2 Détermination d'une constante d'équilibre

Vérification de la stoechiométrie de l'ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (Cachau-rédox p.308) (conductimétrie)
ou

Méthode de Job (Gruber p.193) (UV)

1 Protocole

Cachau-rédox p.308 ou Fiche moi + Gruber p.193

2 Autour de la manipulation

Chapitre 5

Facteur influençant la composition d'un système à l'équilibre

5.1 Influence de la température d'un équilibre de dissolution

Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité : introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff (Fosset p.106 + AC 2003 n264).

1 Protocole

Fosset p.106 + AC 2003 n264

2 Autour de la manipulation

5.2 Déplacement de l'équilibre par retrait d'un produit

Estérification de Fischer - Synthèse de l'acétate de Benzyle (Gruber p.401)

Gestes manipulateurs : Extractions liquide-liquide, titrage, CCM, IR, RMN, indice de réfraction.

1 Protocole

Voir <http://perso.ens-lyon.fr/lise.boutenegre/lise/fichiers/MC3-Distillation.pdf> + Gruber p.401

2 Autour de la manipulation

voir <http://perso.ens-lyon.fr/lise.boutenegre/lise/fichiers/MC3-Distillation.pdf> + Gruber p.401

Chapitre 6

Position d'équilibre chimique et facteurs d'influence

Remarque – Plusieurs plans sont possibles et dans chaque cas on peut remonter à des choses différentes. Si la manipulation imposée est de type orga on peut faire 2 de géné, sinon on essaye d'avoir au moins une manipulation en orga.

6.1 Détermination d'une constante d'équilibre

Détermination du pK_a du BBT (Cachau rédox p.132 + Fiche) ou

Synthèse de l'Aspirine (Daumarie p.53 + Fiche Naia)

1 Protocole

Voir les pages respectives. Pour la synthèse de l'aspirine on le fait 2 fois, une où on laisse 15 min et l'autre où on laisse 45 min et on voit la différence de rendement. On montre qu'on est à l'équilibre au bout de 15 min.

2 Autour de la manipulation

6.2 Modification de la constante d'équilibre par modification de la température et de la salinité

Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité : introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff (Fosset p.106 + AC 2003 n264).

Remarque – Gestes manipulateurs : Préparation de solution, descente de burette, titrage, discussion des incertitudes, bain chauffant

1 Protocole

Voir Fosset p.106 + AC 2003 n264

2 Autour de la manipulation

Cette manipulation est présentable à des étudiants de 1^{re} année à l'INSA. On peut également la placer à un niveau L2 pour illustrer le cours de thermochimie.

Objectifs – Déterminer à différentes températures, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. On peut remonter ainsi au $K_s(T)$.

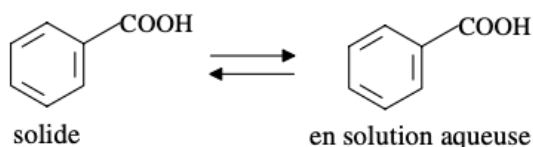


Figure 6.1 – Equation de solubilisation

Définition – **solubilité (s)** : la solubilité représente à une température donnée la quantité de matière maximale d'acide benzoïque, sous toutes ses formes que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.

$$s = [PhCOOH]_{aq} + [PhCOO^-]_{aq} \quad (6.1)$$

Thermodynamique de la solubilité

La constante thermodynamique $K_s(T)$ s'exprime en fonction des activités des composés et ne dépend dans un solvant que de la température.

$$K_s(T) = \frac{a_{PhCOOH_{aq}}}{a_{PhCOOH_s}} \quad (6.2)$$

Soit dans une solution idéale :

$$K_s(T) = \frac{[PhCOOH]}{c^0} \quad (6.3)$$

Une hypothèse qui est intrinsèque à cela est que l'acide benzoïque n'interagit qu'avec l'eau. C'est raisonnable tant que la concentration reste faible. Comme on a encore présence de solide à l'équilibre, on peut supposer qu'il y a saturation. On suppose également qu'on a principalement des ions $PhCOOH$ en solution sinon on ne peut pas déterminer la solubilité avec le titrage à la soude. On vérifiera cette hypothèse.

Remarque – Prélever avec la pipette peut être pénible, la meilleure méthode qu'on a c'est : double filtre + élastique au bout

Comme toutes les constantes thermodynamiques d'équilibre, $K_s(T)$ ne dépend que de la température selon la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_s(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (6.4)$$

Avec $\Delta_r H^0$ l'enthalpie standard de la réaction de dissolution (J.mol^{-1}). On intègre et on obtient :

$$\ln(K_s(T)) = \frac{-\Delta_r H^0}{RT} + Cte \quad (6.5)$$

Donc on peut remonter à $\Delta_r H^0$ en traçant $\ln(s) = f(1/T)$.

Effet du sel

On modifie la force ionique de la solution en ajoutant du sel. Lorsqu'un soluté est dissout en grande concentration, l'activité des espèces change et donc la solubilité.

Résultats et discussion

Les résultats sont présentés dans la Fig. 6.2. Dans cette étude, chaque groupe de la classe fera une

Tableau I - Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium.

Solvant	Température (°C)	s (mol/L)	s (g/L)
Eau pure	36,0	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	35,8	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	30,0	$3,22 \cdot 10^{-2}$	3,93
Eau pure	29,9	$3,19 \cdot 10^{-2}$	3,90
Eau pure	24,4	$2,67 \cdot 10^{-2}$	3,26
NaCl 192,54 g/L	36,0	$1,09 \cdot 10^{-2}$	1,33
NaCl 192,54 g/L	29,8	$8,48 \cdot 10^{-3}$	1,04
NaCl 192,54 g/L	24,7	$7,44 \cdot 10^{-3}$	0,91
NaCl 96,27 g/L	35,8	$2,09 \cdot 10^{-2}$	2,55
NaCl 96,27 g/L	29,8	$1,76 \cdot 10^{-2}$	2,15
NaCl 96,27 g/L	23,6	$1,39 \cdot 10^{-2}$	1,70
NaCl 5 g/L	22,9	$2,54 \cdot 10^{-2}$	3,10
NaCl 10 g/L	22,9	$2,42 \cdot 10^{-2}$	2,95
NaCl 20 g/L	22,9	$2,24 \cdot 10^{-2}$	2,74
NaCl 30 g/L	23,1	$2,16 \cdot 10^{-2}$	2,63
NaCl 40 g/L	23,1	$2,05 \cdot 10^{-2}$	2,50
NaCl 50 g/L	23,1	$1,87 \cdot 10^{-2}$	2,28

Figure 6.2 – Résultat solubilité, source : <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n264-mars-2003/>

des conditions présentées. Les résultats donnent comme enthalpie standard 25.9 kJ.mol^{-1} pour une valeur tabulée de 27.2 kJ.mol^{-1} . La solubilité dépend peu de la concentration en sel.

Remarque – Cette manipulation peut être particulièrement intéressante car on remonte directement au coefficient d'activité de l'espèce.

Pour plus d'informations : <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n264-mars-2003/>

Remarque – Être au point sur ce montage sur les différentes notions. Toutes les réactions ne sont pas à l'équilibre. La pression et les conditions standards doivent être mentionnées dès l'introduction.

Chapitre 7

Catalyseur

7.1 Rôle du catalyseur sur l'avancement d'une réaction, détermination du rendement

Synthèse de l'acétate de benzyle(Gruber p.403)

Gestes manipulateurs : CCM, lancement, extraction liquide-liquide, volume d'eau, IR, RMN.

1 Protocole

Gruber p.403 + Fiche Lise

2 Autour de la manipulation

Gruber p.403 + Fiche Lise

7.2 Grandeurs caractérisant les performances d'un catalyseur

Sel de Seignette(Artero p.135 + Fiche moi)

Gestes manipulateurs : Spectroscopie UV-Vis, Tests caractéristiques, prise de volume, traitement de données

1 Protocole

Artero p.135 + Fiche moi

2 Autour de la manipulation

Artero p.135 + Fiche moi

Remarque – Dans ce montage, bien appuyer sur le catalyseur, ne pas montrer l'UV du complexe seul, vraiment focus sur le catalyseur, peut être faire une trempe pour faire l'UV de l'intermédiaire.