

# Thermochimie I

---

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes (liste non exhaustive) :

- Agrégations externe et spéciale de physique :
  - LC 4 (≡ LCspé3) Acides et bases (Lycée) ;
  - LC 7 Évolution spontanée d'un système chimique (Lycée) ;
  - LC 20 (≡ LCspé13) Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
  - LC 22 (≡ LCspé15) Évolution et équilibre chimique (CPGE).
- Agrégation interne :
  - Sujet 11 Equilibre chimique ;
  - Sujet 12 Evolution d'un système chimique ;
  - Sujet 18 Acidité ;
  - Sujet 25 Couleur.

## Protocoles

1.  $pK_A$  du bleu de bromophénol (PPB)
2. Stoechiométrie et constante de formation du complexe  $[Fe(SCN)]^{2+}$
3. Étude de l'équilibre entre  $NO_{2(g)}$  et  $N_2O_{4(g)}$
4. Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le cyclohexane et l'eau

# 1. $pK_A$ du bleu de bromophénol (PPB)

## Références

- Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. p. 111 ;
- Mais aussi :
  - Danielle CACHAU-HERREILLAT et Marc LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base*. p. 132,
  - Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. p. 142,
  - Florence PORTEU-DE-BUCHÈRE. *L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*. p. 128,
  - François SOUIL. *Travaux pratiques de chimie*. p. 97.

## Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée

- LC 4 Acides et bases (Lycée) ;
- LC 21 Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- AgInt Sujet 11 Equilibre chimique ;
- AgInt Sujet 18 Acidité ;
- AgInt Sujet 25 Couleur.

## Description

**Manipulation :** Détermination d'un  $pK_A$  par spectrophotométrie U.V.-visible.

**Durée :** 1 heure.

**Techniques :** Spectrophotométrie visible, mesure de pH, échelle de teinte.

**Concepts :** Point isobestique, solution tampon.

## Protocole

### Modifications à apporter

Aucune... ou presque.

### Protocole de la référence principale

#### IV.3.2.1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION MÈRE $S_0$ DE BBP

Dissoudre 50,0 mg de bleu de bromophénol (BBP) dans une fiole de 100,0 mL avec de l'eau permutée (solution  $S_A$ ). Mélanger ensuite, dans une fiole de 250 mL, 4,0 mL de solution  $S_A$ , 100 mL d'acétate de sodium à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> (ou directement 1,02 g d'acétate de sodium monohydraté) et compléter la fiole avec de l'eau permutée. On obtient la solution mère  $S_0$ .

#### IV.3.2.2 TRACÉ DES SPECTRES EN SPECTROPHOTOMÉTRIE VISIBLE

Pour la préparation et la mesure, respecter le protocole suivant (fig. IV.3-1) :

- 1) Mettre la solution  $S_0$  dans le bécher de 500 mL. Mesurer et noter le pH exact de la solution  $S_0$  dans votre tableau IV.3-I.
- 2) Prélever un volume de 2 mL environ à la pipette Pasteur pour remplir la cuve.
- 3) Enregistrer le spectre visible de  $S_0$  (conserver la cuve) avec le logiciel s250PC®. Le nom du graphe devra indiquer la valeur du pH mesurée (par exemple, 7,0).

4) Ajouter à la solution  $S_0$ , à l'aide de la burette, la quantité d'HCl (1,0 mol.L<sup>-1</sup>) nécessaire pour obtenir à peu près la valeur de pH indiquée tableau IV.3-I (solution  $S_1$ ). Noter le pH mesuré avec précision.

Recommencer les opérations 1, 2, 3, 4 jusqu'à obtention des sept solutions :  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  et  $S_6$ . Prendre soin de superposer les sept spectres sur le même graphe.

Lire sur le graphe l'absorbance de tous les échantillons (7 cuves) au maximum d'absorption de la forme basique A<sup>-</sup> du BBP :  $\lambda_{\max(A^-)} = 595 \text{ nm} = \lambda_m$ . Remplir le tableau IV.3-I.

Tableau IV.3-I : Absorbances des solutions en fonction du pH.

Solution	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$
pH	7,0	5,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
$A(\lambda_{\max A^-})$	$A_{A^-}$						$A_{HA}$

#### IV.3.2.3 EXPLOITATION À L'AIDE DU LOGICIEL S 250PC ET DÉTERMINATION GRAPHIQUE DU $pK_A$

Tracer la courbe  $\log\left(\frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A}\right) = f(\text{pH})$  pour chaque couple (A, pH).

Déterminer graphiquement le  $pK_A$  de l'indicateur coloré (ordonnée à l'origine).

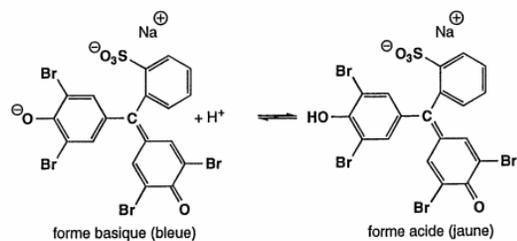
## Discussions

### Remarques

Une fois un spectre acquis, vous pouvez placer le contenu de la cuve dans un tube à essai pour illustrer plus visuellement encore le changement de couleur.

Si vous réutilisez des cuves, rincez-les à l'eau, puis au nouveau milieu à analyser pour éviter les contaminations.

Formes acide et basiques du BBP :



### Questions auxquelles il faut savoir répondre

- **BONUS** : Pourquoi l'ordonnée à l'origine de la courbe  $\log\left(\frac{A-A_{\text{min}}}{A_{\text{max}}-A}\right) = f(\text{pH})$  est-elle la valeur du  $\text{p}K_A$  ?
- Quel est l'intérêt de l'acétate de sodium ?
- Qu'est-ce qu'un point isobestique ?
- Quelle(s) approximation(s) implicite(s) du protocole explique(nt) que la courbe obtenue n'est pas parfaitement une droite ? Comment pourrait-on modifier le protocole pour gagner en précision ?
- Expliquer la différence de couleur entre les formes acide et basique du BBP.
- Quel type de transition est à l'origine de l'absorbance observée ?
- Le volume de titrant a-t-il de l'importance ?
- Pourquoi utilise-t-on une concentration si faible en BBP ?
- A quelles conditions la loi de Beer-Lambert est-elle correcte ?
- Incertitude ?

## Autres manipulations

## 2. Stoechiométrie et constante de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

### Références

- Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. p. 192
- Mais aussi :
  - Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. p. 119,
  - Françoise BRÉNON-AUDAT. *Montages de chimie inorganique et générale : 34 thèmes et 70 expériences : montages commentés*. p. 82,
  - Bruno FOSSET. *Chimie physique expérimentale*. p. 145,
  - Danielle CACHAU-HERREILLAT et Marc LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base*. p. 151,
  - Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. p. 241.

### Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée

- LC 21 Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- AgInt Sujet 11 Equilibre chimique ;
- AgInt Sujet 25 Couleur.

### Description

**Manipulation :** Détermination de la stoechiométrie d'un complexe par la méthode de Job puis de la constante de formation d'un complexe par spectrophotométrie U.V.-vis.

**Durée :** 1 heure.

**Techniques :** Spectrophotométrie visible, préparation de solutions, méthode de Job.

**Concepts :** Constante de formation d'un complexe, méthode de Job.

### Protocole

#### Modifications à apporter

- Aucune.

#### Protocole de la référence principale

##### a) Préparation des solutions mères

Introduire 32,4 mg (0,2 mmol) de trichlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution sera notée **A**.

Introduire 19,4 mg (0,2 mmol) de thiocyanate de potassium KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **B**.

Introduire 324 mg (2 mmol) de trichlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution sera notée **C**.

Introduire 73,3 mg (0,75 mmol) de thiocyanate de potassium KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **D**.

##### b) Détermination de la stœchiométrie du complexe

Dans des béchers de 10 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{solution A}}$ (mL)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$V_{\text{solution B}}$ (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

Enregistrer le spectre UV-visible de la solution n° 4 entre 350 et 750 nm. En déduire la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  telle que l'absorbance de la solution soit maximale. Mesurer l'absorbance des dix solutions à cette même longueur d'onde,  $\lambda_{\text{max}}$ .

Si l'on considère que seul le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$  absorbe à la longueur d'onde considérée, on admettra que le tracé de l'absorbance en fonction de  $y = \frac{V_{\text{solution A}}}{V_{\text{total}}}$  admet un maximum en  $y = y_{\text{max}}$  tel

que  $n = \frac{1-y_{\text{max}}}{y_{\text{max}}}$ .

Déterminez n.

### c) Détermination de la constante de formation du complexe

Dans des fioles jaugées de 20 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	11	12	13	14	15	16
$V_{\text{solution c}}$ (mL)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$V_{\text{solution D}}$ (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Faire le blanc du spectrophotomètre avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  puis mesurer l'absorbance des solutions à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  déterminée dans la partie précédente.

On admettra qu'on a :  $\frac{A}{c_M c_L} = \epsilon l \frac{K_f}{c^0} - A \frac{(c_f + c_M)K_f}{c_L c_M c^0}$ , où  $c_M$  et  $c_L$  sont les concentrations initiales en  $\text{Fe}^{3+}$  et en  $\text{SCN}^-$ , respectivement.

Déterminer la valeur de la constante de formation de ce complexe,  $K_f$ .

## Discussions

### Remarques

L'intérêt de préparer une solution aqueuse de chlorure de fer(III) à partir de l'espèce anhydre est débattable...

### Questions auxquelles il faut savoir répondre

- A quoi sert l'acide nitrique ?
- Expliquez la couleur rouge intense du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  en milieu aqueux.
- A quoi cela sert-il de "faire le blanc" ? Ne pourrait-on pas utiliser de l'eau ?
- **BONUS** : démontrez que chacune des assertions admises ci-dessus (en b) et en c) du protocole, "on admettra que ..." est vraie. La première correspond à la méthode de Job.

## Autres manipulations

### 3. Étude de l'équilibre entre $\text{NO}_{2(g)}$ et $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$

#### Références

- Johann JÉZÉQUEL, Hélène MONIN-SOYER et Gérard DUPUIS. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 2005, 99, 879 (1), 1173-1179. p. 111. (mot-clef BupDoc: "N2O4").

#### Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée

- LC 7 Évolution spontanée d'un système chimique (Lycée) ;
- LC 23 Évolution et équilibre chimique (CPGE).
- AgInt Sujet 11 Equilibre chimique ;
- AgInt Sujet 12 Evolution d'un système chimique ;

#### Description

- Manipulation :** Visualisation qualitative de l'influence de la pression et de la température sur un équilibre chimique.
- Durée :** 30 min.
- Techniques :** Aucune.
- Concepts :** Déplacement d'équilibre, lois de modération.

#### Protocole

##### Modifications à apporter

Aucune.

##### Protocole de la référence principale

- ◆ Prendre une seringue en plastique d'un volume total de 10 mL. Approcher une flamme du bout de la seringue afin de la refermer hermétiquement en faisant fondre l'embout.
- ◆ Dans un cristallisoir contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre (environ 5 g). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus afin de confiner le cuivre. Par la tubulure de l'entonnoir, à l'aide d'une pipette PASTEUR, introduire de l'acide nitrique concentré. Il sera nécessaire d'en ajouter à plusieurs reprises ce qui correspond à environ 5 mL d'acide nitrique concentré afin d'observer l'apparition de la coloration rousse des vapeurs de dioxyde d'azote.
- ◆ Poser la seringue retournée sur l'entonnoir (en ayant pris soin d'enlever le piston !). La seringue se remplit de gaz roux et la solution à l'intérieur de l'entonnoir se colore en bleu. Repositionner rapidement le piston de la seringue. Afin de pouvoir observer aisément les changements de teinte, il est nécessaire que la coloration soit assez importante. Il peut être judicieux de remplir à l'identique une autre seringue qui servira de témoin.

##### Influence de la température à pression constante

- ◆ Plonger la seringue remplie de gaz dans un cristallisoir contenant un mélange eau/glace (à 0 °C), il ne faut pas bloquer le piston de façon à garder la pression constante. On observe un éclaircissement du contenu de la seringue.
- ◆ Plonger ensuite la seringue dans un bain d'eau chaude à 60 °C, la couleur devient plus foncée.

##### Influence de la pression à température constante

Enfoncer rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée puis s'éclaircit. Pour que le phénomène soit plus visible, il est judicieux de présenter la manipulation sur un fond blanc.

## Discussions

### Remarques

Les oxydes d'azote sont des oxydants puissants. Ces gaz provoquent des irritations oculaires et nasales à une teneur supérieure à 50 ppm. L'acide nitrique est un produit corrosif. Outre le port d'une blouse en coton et de lunettes de protection, des gants en néoprène devront être utilisés (le latex est déconseillé). De plus, la totalité de cette manipulation devra être réalisée sous hotte.

### Questions auxquelles il faut savoir répondre

- Représenter les formules de Lewis de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- Expliquez les couleurs de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- Quelles précautions prendre lors de la manipulation de l'acide nitrique ?
- Comment élimine-t-on les déchets d'acide nitrique ?
- Interprétez les changements qualitatifs observés en terme de déplacements d'équilibre.
- Interprétez les observations expérimentales en terme d'enthalpie et d'entropie.

## Autres manipulations

- Déplacement par retrait de produits :
  - Avec un appareil de Dean-Stark : synthèse de l'acétate de benzyle (Grüber)
  - Avec un appareil de Soxhlet : extraction de la pipérine du poivre (Mesplède)
- Mesure de grandeurs de réaction ( $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$ ) :
  - Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à différente température (Fosset)

## 4. Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le cyclohexane et l'eau

### Références

- Bruno FOSSET. *Chimie physique expérimentale*. p. 115 ;
- Mais aussi :
  - Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. p. 125,
  - Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. p. 246.

### Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée

- LC 21 Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) ;
- AgInt Sujet 25 Chimie et couleur (Lycée).

### Description

- Manipulation :** Détermination de la solubilité du diiode dans deux solvants puis d'un coefficient de partage par dosage rédox colorimétrique.
- Durée :** 1 heure.
- Techniques :** Titrage rédox, mesure de pH, échelle de teinte.
- Concepts :** Coefficient de partage.

### Protocole

#### Modifications à apporter

- Remplacer le dichlorométhane (un peu polaire, et proscrit en lycée) par du cyclohexane.
- Vous pouvez choisir de filtrer les solutions saturées de diiode préparées pour éviter d'aspirer des cristaux de diiode non-dissous avec la pipette (les solutions sont très sombres). Ajouter alors au filtrat 1-2 cristaux de diiode pour rester à saturation.
- Contrairement à ce qui est implicite dans le protocole, les volumes dans l'ampoule à décanter doivent être connus avec précision : choisissez votre verrerie en conséquence !
- Titrer la solution aqueuse de diiode issue de l'expérience de partage (3.) avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Protocole de la référence principale

1. Dans un erlenmeyer de 200 ml contenant un barreau aimanté, introduire environ 70 ml d'eau et des cristaux de diiode. Agiter fortement la solution et ajouter du diiode si nécessaire : des cristaux de diiode doivent être toujours en équilibre avec le diiode dissous. Lorsque la solution est saturée, prélever à l'aide d'une fiole jaugée 50 ml de la solution en prenant garde à ne pas entraîner d'éven-

tuels cristaux surnageants, et les introduire dans un bécher de 100 ml. Mesurer la température de la solution et doser celle-ci avec une solution de concentration  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  en thiosulfate de sodium. On ajoutera un indicateur du diiode (empois d'amidon, thiodène ou iodex) juste avant l'équivalence afin de mieux la repérer.

2. Procéder de la même façon en remplaçant l'eau par le dichlorométhane. La solution est très foncée et il n'est pas aisé d'observer les cristaux non dissous. Prélever avec précaution 5 ml de cette solution et les verser dans un bécher de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau et quelques cristaux d'iodure de potassium. Doser ce milieu biphasique par une solution de concentration  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  de thiosulfate de sodium. La réaction de dosage du diiode a lieu en phase aqueuse et les molécules de diiode doivent donc passer de la phase organique dans la phase aqueuse. Ce processus n'est pas instantané et il est donc nécessaire d'attendre que l'équilibre s'établisse au voisinage de l'équivalence.

3. Prélever 20 ml de la solution saturée de diiode dans le dichlorométhane. Verser cette solution dans une ampoule à décanter de 250 ml et ajouter environ 130 ml d'eau. Agiter vigoureusement. Récupérer la phase aqueuse d'une part dans un bécher de 200 ml, la phase organique d'autre part. Prélever 5 ml de la phase organique, les introduire dans un bécher de 100 ml, ajouter environ 40 ml d'eau et des cristaux d'iodure de potassium, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . Prélever à l'aide d'une fiole jaugée, 100 ml de la phase aqueuse, les introduire dans un bécher de 200 ml, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ .

## Discussions

### Remarques

- Utilisez les solubilités de  $I_2$  dans l'eau et le cyclohexane données dans le livre de manipulation pour éviter de perdre du temps à tâtonner pour trouver la limite de saturation...
- Mettez une feuille blanche sous le bécher de solution à titrer pour bien en voir la couleur.
- Attention à ne mettre l'empois d'amidon que juste avant l'équivalence, et à en mettre assez mais pas trop.
- Le coefficient de partage *n*-octanol - eau P (et surtout logP) est utilisée en chimie médicinal pour quantifier la lipophilicité d'une molécule.
- Selon votre présentation, il sera judicieux de ne choisir qu'une partie du protocole à réaliser.

### Questions auxquelles il faut savoir répondre

- Calculez la valeur de la solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane.
- Calculez le coefficient de partage du diiode :  $K = \frac{a_{I_2(cyH)}}{a_{I_2(aq)}}$ .
- Comment expliquer que l'iode soit solide, le brome liquide et le chlore gaz ?
- A quoi sert l'iodure de potassium ?
- Expliquer la couleur bleue obtenue après ajout d'empois d'amidon.
- Comment aurait évolué la solubilité et le coefficient de partage si on remplaçait le cyclohexane par le dichlorométhane ?

## Autres manipulations

- Détermination d'un produit de solubilité :
  - AgCl par argentimétrie et suivi potentiométrique (Fosset)