LC n° 38 Titre: Manipulation des produits ménagers acides et basiques en sécurité

Niveau: 1^{ère} ST2S

Elément imposé : Mettre en œuvre un protocole de neutralisation

Présenté par : François Kamal-Youssef

Correcteur.ice: Romain / Morgane Date: 14/04/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie pour la santé 1ère ST2S (enseignement de spécialité)		2019	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :

Introduction pédagogique

Objectifs:

- Connaître la différence entre acide et base
- Connaître les risques des acides et bases concentrés
- Apprendre les normes de sécurité et comment réagir en cas d'accident
- Apprendre à neutraliser une solution acide ou base

Difficultés et remédiations :

- Beaucoup de gestes de précautions et de pictogrammes de sécurité -> fiche récapitulative
- Formules d'acides ou de bases pas évidentes -> QCM à la prochaine séance
- Montage de neutralisation avec beaucoup d'éléments -> Séance de TP pour reprendre les différents éléments

Introduction

Pas d'introduction ni de problématique

I- Acides et bases de Brönsted

Acide (noté HA): Élément chimique qui tend à céder un proton noté H+

 $HA = A^- + H^+$

Base (notée B) : Élément chimique qui tend à capter un proton H^+ B + H^+ = B H^+

Les deux réactions sont les mêmes mais pas dans le même sens de réaction.

On peut dire que l'acide (HA ou BH⁺) et la base (A⁻ ou B) sont conjuguées et forment un couple acido-basique (noté AH/A⁺).

2 couples -> réaction acido-basique met en jeu deux couples acido-basiques Acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

Exemples:

Acide chlorohydrique (HCl) : HCl/Cl⁻ Acide sulfurique (H₂SO₄) : H₂SO₄/HSO₄⁻

Ammoniac (NH₃): NH₄+/NH₃

II- Acide et Base dans la vie quotidienne

Présentation de plusieurs produits ménagers contenant de l'acide :

HCI : permet de détartrer/nettoyer le carrelage

H₂SO₄: déboucher des canalisations

Vinaigre : Acide éthanoïque (acétique) -> permet de détartrer/dégraisser

Contenant de la base : NH₃: nettoyer des vitres

NaOH : déboucher les canalisations

B/ Précautions

Pictogrammes affichés sur slide

Les précautions à prendre sont :

- Dilution
- Blouse
- Lunettes de protection
- Éviter de respirer
- Gants

C/ Réactions suite à un accident

Réflexes à avoir suivant la zone touchée :

- Peau : retirer vêtements contaminés/laver à l'eau
- Œil: rincer abondamment à l'eau
- Inhalation : respirer de l'air frais
- Ingestion : boire beaucoup d'eau

Dans le doute, il faut appeler le SAMU en composant le 112.

D/ Neutralisation

Pour neutraliser un acide ou une base, il faut que le pH soit de 7. Pour cela, on fait la réaction suivante : acide + base = sel + eau

Application à l'acide acétique

CH₃COOH + NaOH = CH₃COO⁻⁺Na + H₂O

Manipulation expérimentale : neutralisation de l'acide acétique

On a une quantité de matière n_A de l'acide. Pour le neutraliser il faut donc ajouter $n_B = n_A$ moles de base (ici la soude).

Comme $C_AV_A = C_BV_B$, il faut donc qu'on ajoute 13.3mL de soude à priori.

On trouve qu'après avoir versé 13.4 mL de soude, le pH vaut 7.

Intérêt de la neutralisation :

En 1950-1960, lacs acides dans des pays du Nord

En 1972, les « pluies acides » ont été prédites par un anglais

En 1983, les effets des pluies acides ont été visibles notamment dans une forêt en Allemagne

Ces pluies acides proviennent de l'industrie et donc il y a eu des réglementations pour que les entreprises neutralisent leurs rejets chimiques.

Conclusion

Expérience 1 - **Titre :** Neutralisation de l'acide acétique par la soude

Référence complète : Des expériences de la famille Acide-Base, Cachau

Équation chimique et but de la manip : CH₃COOH + NaOH = CH₃COO⁻+Na + H₂O

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Protocole de neutralisation adapté de l'expérience du titrage du vinaigre

Commentaire éventuel :

Ajout de phénolphtaléine pour montrer lorsqu'on a une solution basique. On veut s'arrêter avant puisqu'on veut neutraliser la solution acide.

Phase présentée au jury :

Prélèvement avec une pipette

Préparation de la burette

Étalonnage d'un pH-mètre

Neutralisation de l'acide acétique avec la soude (mesure du pH)

Durée de la manip:

Environ une dizaine de minutes

Questions posées et réponses proposées

Question posée : Pourquoi parler des acides de Brönsted ? Il y en a d'autres ?

Réponse proposée : Oui, ceux de Lewis

Commentaires du correcteur : Un acide de Lewis peut accepter une paire d'électrons, il possède généralement une lacune électronique. Une base de Lewis peut céder une paire d'électrons, il possède généralement un doublet non liant.

Question posée : Comment on sait que c'est l'acide 1 qui réagit avec la base 2 et pas l'inverse ?

Réponse proposée : Règle du gamma avec l'échelle du pKa

Commentaires du correcteur :

Question posée : Où sont l'acide et la base sur l'échelle du pKa ?

Réponse proposée : Base à gauche et acide à droite

Commentaires du correcteur :

Question posée: C'est quel type d'acide HCl? Que se passe-t-il quand on le met dans l'eau?

Réponse proposée : C'est un acide fort. Il se dissocie totalement.

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment on peut appeler HSO4-?

Réponse proposée : C'est une espèce amphotère

Commentaires du correcteur :

Question posée: Est-ce qu'on peut avoir NH2-?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur : On peut avoir NH2-. Cependant pKa (NH3/NH2-) = 36 donc on ne pourra pas l'observer dans l'eau.

Question posée : Quel est le pKa de l'acide éthanoïque ? À quelle famille il appartient ?

Réponse proposée : 4.8, c'est un acide carboxylique

Commentaires du correcteur :

Question posée : Quel est le pKa moyen des alcools ?

Réponse proposée : Entre 16 et 18

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment vous avez dilué le vinaigre ?

Réponse proposée : Dilution du vinaigre dans une fiole jaugée après avoir prélevé le volume de vinaigre nécessaire avec une pipette jaugée.

Commentaires du correcteur :

Question posée : Pourquoi avoir utilisé des gants en nitrile ? Quels sont les risques en fonction des produits chimiques?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment fonctionne le pH-mètre ?

Réponse proposée : Il fait une mesure différentielle entre l'électrode de verre et l'électrode de référence.

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment fonctionne l'électrode de verre ?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment fonctionne l'électrode de référence (Ag/AgCI) ?

Réponse proposée : Elle a un potentiel fixé avec le couple AgCl/Ag car la solution est saturée en

Commentaires du correcteur :

Question posée : Demi-équation de réaction du couple AgCl/Ag ? Potentiel de Nernst associé à cette demi-équation?

Réponse proposée : AgCl + 1 e- -> Ag +Cl- $E = E^{\circ} + 0.06 \log(C^{\circ}/[CI-])$

Commentaires du correcteur :

Question posée : Vous avez mis nA=nB ? Est-ce que c'est toujours vrai pour une réaction acidobasique ? Pour une réaction de titrage ? Et pour neutraliser un diacide ?

Réponse proposée : Oui pour l'acide-base dans le cadre de la neutralisation. Non pour un titrage à priori. Cela dépend d'où est le pKa des couples considérés ?

Commentaires du correcteur :

Question posée : Quel était le rôle de la phénolphtaléine ? Quelle est sa zone de virage ? Est-ce que vous connaissez un autre indicateur coloré plus adapté ?

Réponse proposée : C'est un indicateur coloré avec une zone de virage entre 9 et 11. On aurait pu utiliser le bleu de bromothymol.

Commentaires du correcteur :

Question posée : Est-ce que vous connaissez un outil numérique pour prévoir le saut de pH d'un titrage ?

Réponse proposée : Dozzzzzzzzzzzaqueux

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment on s'occupe des déchets organiques en laboratoire ?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment on agit en cas d'accident dans un laboratoire ?

Réponse proposée : Douche de sécurité et lave-yeux

Commentaires du correcteur :

Question posée : Réaction d'autoprotolyse de l'eau ?

Réponse proposée : 2 H2O = H3O+ + HO-

Commentaires du correcteur :

Question posée : Quel est le risque avec l'eau de Javel ?

Réponse proposée : Dégagement de Cl2 quand on mélange avec de l'acide

Commentaires du correcteur :

Question posée : Comment vous avez défini le pH avant les acides et les bases ? Comment vous définissez le pH ?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

Question posée : Quelles méthodes de titrage vous connaissez ?

Réponse proposée : Colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique

Commentaires du correcteur :

Question posée: Est-ce que tu peux définir les acides forts/faibles? Comment on appelle le conjugué d'une base forte ou d'un acide fort?

Réponse proposée : Pour les pKa < 0 -> acide fort. Pour les pKa> 14 -> base forte. Pour 0<pKa<14, acide/base faible. On les nomme base ou acide indifférent.

Commentaires du correcteur :

Question posée : Structure de Lewis de H2SO4 ?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question:

Si vous êtes face à un élève qui est moqué par la classe qui veut devenir sage-femme, que faitesvous ?

Réponse proposée: Calmer la classe et les moqueries. Puis préciser qu'il n'y a pas de métier pour homme et pour femme. Donner l'exemple d'un film (Le Sage-Homme) qui traite de ce stéréotype. Parler de la situation inverse de la place des femmes dans la science. Le nom officiel du métier est maïeuticien.

Commentaires du correcteur : C'est une bonne réponse qui apporte des propositions de solutions et des exemples concrets.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Leçon globalement bonne.

Il manque une problématique et une introduction à la leçon. Il faut être régulier sur les titres des parties et sous-parties pour ne pas perdre les élèves. De plus, il faut être régulier sur les notations tout au long de la leçon.

On peut enlever la partie II-A. qui résume les utilisations des produits ménagers pour la mettre dans l'introduction pour donner du contexte et parler plutôt de l'autoprotolyse de l'eau dans cette leçon plutôt que la garder pour un cours suivant.

Leçon dynamique, mais on peut gagner du temps en allant plus vite.

Pour la manipulation, il vaut mieux utiliser du BBT plutôt que la phénolphtaléine car elle a un saut de virage en basique et ne montre pas la neutralisation. On peut aussi étalonner le pH-mètre avant en préparation et passer plus de temps sur l'analyse des résultats avec un traitement d'incertitudes pour avoir une manip quantitative.

On peut faire une ouverture sur les propriétés rédox de produits du quotidien et les risques associées également (cf eau de javel et formation Cl2)

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

- Acides et bases de Lewis :
- Les acides de Lewis sont capables de capter une paire d'électrons (ex : BH3, H+, CH3MgBr)
- Les bases de Lewis sont capables de céder une paire d'électrons (ex : NH3, HO-)
- NH2- existe. Le pKa du couple NH3/NH2- est de 36. Il n'est donc pas obtenu dans l'eau.
- Fonctionnement des électrodes :
- Electrode de verre : dans la membrane de verre, il y a un échange entre les ions Na+ et les ions H3O+ provenant de la solution et une différence de potentiel s'établit entre les deux faces du verre. Cette ddp est proportionnelle au pH. Grâce à l'électrode de référence on détermine alors le pH à une constante près, d'où l'intérêt d'étalonner l'appareil. Pour plus d'infos : https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/utiliser-ph-metre/ph-metre
- Electrode de référence AgCl/Ag: L'équation est AgCl + e- = Ag + ClLe potentiel associé selon l'équation de Nernst ne dépend donc que de la concentration
 en Cl-. Comme l'électrode plonge dans une solution saturée de KCl, la concentration en
 Cl- est fixée et le potentiel est constant. C'est donc bien une électrode de référence.
 Attention, lorsqu'on l'utilise avec une solution contenant des ions argent, il peut se former
 AgCl à la surface de l'électrode. On utilise alors dans ce cas une garde pour la protéger.

- Bleu de Bromothymol BBT : La forme acide est jaune. Dans sa zone de virage (pH 6 à 7,6), la solution est verte. La forme basique est bleue.
- Pour la gestion des déchets organiques en chimie, les composés sont séparés selon qu'ils soient halogénés, non halogénés, CMR ou contenant des métaux. Pour plus d'infos : https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/securite/manipulation-produits-chimiques/dechets-liquides

Remarques sur les manipulations :

Attention à ne pas pipeter directement dans la fiole. Passer par un bécher intermédiaire.

Essaye d'être au point sur le rôle des électrodes et leur fonctionnement.

Utiliser le BBT plutôt que la phénolphtaléine.

Faire un traitement d'incertitudes.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

La leçon est globalement bien traitée. On peut accélérer sur la deuxième partie pour les précautions afin de mettre l'autoprotolyse de l'eau.

Autres traitements possibles :

I- Présentation des réactions acide-base

Définition, équation, acide forts/faibles, couples A/B

Cas de l'autoprotolyse de l'eau

II- pH d'une solution aqueuse

Définition, calcul, pH de différents produits ménagers

III- Précaution d'emploi des produits ménagers

Pictogrammes et précautions, que faire en cas d'accident

Neutralisation de déchets

Je ne suis pas sur que tout peut-être fait dans cette leçon, il faudra choisir. On peut enlever la partie pH en effet et la mettre en prérequis.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n°16 Titre: Réactions acide-base en solution aqueuse

Niveau: 1ere STL - PCM

Elément imposé : Préparer et utiliser une solution tampon

Présentée par : Théotime Régimbeau

Correcteur.ice: Nicolas Levy Date: 21/11/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Site académie de Montpellier	Roux, Rondepierre		
La chimie expérimentale – Chimie générale	Le Maréchal, Nowak- Leclercq	Dunod (2004)	2 10 048461

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : 1ere STL -PCM

Introduction pédagogique

Objectifs : Couples de l'eau, acides/bases fortes/faibles, pKa, solution tampon, mesurer le pH d'une solution pour déterminer si un acide est fort ou faible,

Prérequis : Définition acide/base et pH, étalonnage pH-mètre, fonctions chimiques, protocole de dilution

Après la leçon : Travaux pratiques pour mettre en œuvre les capacités expérimentales.

Difficultés : Dissocier ce qu'on verse dans la solution et ce qui est présent à l'équilibre, usage du logarithme

4min

Introduction

Problématique : Comment contrôler la proportion entre acide et base dans une solution aqueuse d'un couple acido-basique ?

I- L'eau une espèce acide/base

1) Couples de l'eau

L'eau est un acide : $H_2O/HO^ H_2O = HO^- + H^+$ L'eau est une base : H_3O^+/H_2O $H_3O^+ = H_2O + H^+$

Comme l'eau est un acide et une base, elle peut réagir avec elle-même ce qui amène à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

2) Réaction d'autoprotolyse de l'eau

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

Réaction assez importante, on lui associe une constante A l'équilibre :

$$[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq} = K_e$$

 K_e : produit ionique de l'eau $K_e=1.0 \cdot 10^{-14}$ à $T=25^{\circ}C$

10 min

II- Caractère fort/faible d'un acide/base en solution aqueuse

1) Equation de réaction en milieu aqueux

$$AH = A^- + H^+$$
 devient:

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows A_{(aq)}^- + H_3O^+$$
 (réaction d'un acide en milieu aqueux)

$$A_{(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)}^- + HO^-$$
 (réaction d'une base en milieu aqueux)

Expérience 1 :

On met un acide AH de concentration $c_0=1$,0 $10^{-3}\ mol.\ L^{-1}$ On s'attend à $[H_3O^+]=1$,0 $10^{-3}mol.\ L^{-1}$ donc pH=3

Cas de HCl : $pH = (3.10 \pm 0.01)$

Cas de $CH_3COOH : pH = (3.97 \pm 0.01)$

(présentation en directe de dilution d'un facteur 10)

20 min

2)Acide fort ou faible

Définitions : un acide est dit fort si sa réaction de dissociation dans l'eau est totale.

Si la réaction est <u>équilibrée</u>, on parle d'acide <u>faible</u>

Exemple:

- Acide fort : acide chlorhydrique HCl : ${}^{HC}l_{(g)} + H_2O_{(l)} o H_3O^+ + Cl_{(aq)}^-$
- Acide faible : acide éthanoïque : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO_{(aq)}^-$

3)Base forte et faible

<u>Définition</u>: Une base est dite forte si sa réaction avec l'eau est totale Elle est dite faible si cette réaction est équilibrée.

Exemple:

- Base forte : Soude $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

25 min

III-pKa d'un couple acide/base

1) Définition

<u>Définition</u>: le <u>pKa</u> d'un couple acide/base est le pH d'une solution d'un mélange <u>équimolaire</u> de la forme acide et basique du couple.

Remarque: il suffit $[AH] = [A^-]$ (cela ne dépend pas de la concentration en question)

Expérience 2 : CH₃COOH, CH₃COO , Na⁺ en mélange équimolaire

On introduit $c_0 = 0.1 \ mol. \ L^{-1}$ des deux espèces :

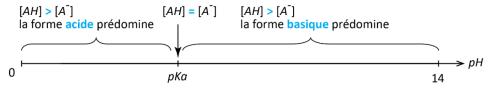
On mesure pH = 4,65

On a en préparation fait d'autres valeurs, par évaluation d'incertitudes de type A :

On obtient $pK_a = 4,66 \pm 0,01$

33 min

2) Domaines de prédominance



Exemple : acides α aminés :

En solution aqueuse, un acide α -aminé existe donc sous trois formes :

H C C

La forme la plus acide :

 $H_3N^+ - CRH - COOH$

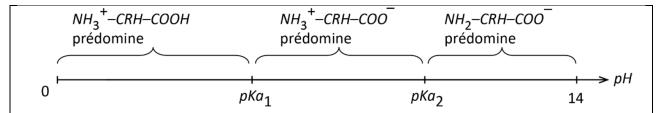
La forme amphotère :

H N C C O

 $H_3N^+ - CRH - COO^-$

La forme la plus basique :

 $H_2H - CRH - COO^-$



Si on contrôle le pH on contrôle la forme majoritaire

3) Solution tampon

<u>Définition</u>: Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- Par dilution
- Par ajout modéré d'acide ou de base

<u>Exemple</u>: mélange d'un acide faible et de sa base faible conjuguée.

Expérience 3:

Reprise de la solution équimolaire et ajout d'acide et de dilution : le pH varie peu

Expérience 1 - Titre : pH d'un acide fort et d'un acide faible

Référence complète : dans « La chimie expérimentale – Chimie générale »

<u>Équation chimique et but de la manip</u>: Observer $pH = -\log(c)$ pour un acide fort et $pH \neq -\log(c)$ pour un acide faibel

<u>Modification par rapport au mode opératoire décrit</u>: Seule la concentration $c=1,0.10^{-3} mol. L^{-1}$ a été présentée

Commentaire éventuel :

<u>Phase présentée au jury</u>: Utilisation du pH-mètre (mais pas l'étalonnage), dilution d'une solution à partir d'une solution à $10^{-2}mol..L^{-1}$

<u>Durée de la manip :</u> 5 min

Expérience 2 - **Titre :** pKa d'une solution équimolaire

Référence complète : solution tampon dans « La chimie expérimentale – Chimie générale »

Équation chimique et but de la manip : Observer pH = pKa dans une solution équimolaire pour différentes concentrations

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

<u>Phase présentée au jury :</u> mesure du pH pour la concentration $c = 1,0.10^{-3} mol. L^{-1}$, évaluation du résultat par incertitudes de type A

Durée de la manip : 5 min

Expérience 3 - Titre: Propriété d'une solution tampon

Référence complète : solution tampon dans « La chimie expérimentale – Chimie générale »

Équation chimique et but de la manip : Le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou d'eau distillée

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : ajout d'acide ou d'eau distillée à la pipette plastique

Durée de la manip : 2min

Questions posées et réponses proposées

Question : Qu'est ce que le quotient de réaction ?

Réponse : Pour une équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$

On a le quotient de réaction :

$$Q_r = \prod_i a(A_i)$$

Question : Quel est le lien avec la constante d'équilibre ?

Réponse : Elle est égale à l'équilibre.

Question: Pour le cas de l'autoprotolyse de l'eau?

<u>Réponse</u>: On a la réaction $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$ donc $Q_r = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{a(H_2O)(c^\circ)^2}$

Question: Dans quel cas on peut avoir l'activité égale à la concentration?

<u>Réponse</u> : Quand la solution est infiniment diluée, sinon, on a $a=\gamma_i\frac{c}{c^\circ}$ avec γ_i le coefficient d'activité.

<u>Question</u>: Pourquoi on a supprimé l'activité de l'eau? Réponse: Parce que c'est un liquide donc son activité est 1.

Question: C'est quoi le c°?

Réponse : C'est la concentration standard : c'est égal à $1 mol. L^{-1}$.

<u>Question</u>: C'est quoi le symbole pour standard? Réponse: C'est \$\deg\$ en latex, pour standard.

Question: La constante d'équilibre a une dimension?

Réponse : Non, mais au niveau lycée on n'écrit pas toujours les concentrations standardS.

Question : Est-ce que la constante dépend d'autre chose que de la température ?

Réponse : Non

$$K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Et $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$ et μ_i^0 cf cours thermochimie

<u>Question</u>: C'est quoi le pH de l'eau? Réponse: Pour l'eau pur on a pH = 7. En effet : $K_e = [H_3 O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}$

En ne mettant que de l'eau, on a $[H_3O^+]_{eq}=[HO^-]_{eq}$ et donc $H_3O^+=\sqrt{K_e}$

<u>Question</u>: Un élève prend de l'eau distillée et trouve (on fait l'exp) $pH \simeq 6$ expliquez.

<u>Réponse</u>: On a l'air qui rentre en jeu, le CO_2 de l'air se dissout et donc cela acidifie la solution.

<u>Question</u>: Pourquoi vous êtes-vous restreint à ces deux exemples d'acide? Qu'est ce qu'il y a dans le programme?

<u>Réponse</u>: CF BO. On se restreint à 2 exemples pour une question de temps, de plus il faut éviter de faire une liste et plus les introduire de manière incarnée.

Question: Pourquoi avez-vous fait le choix de présenter les termes génériques AH et A-?

Réponse : Parce que c'était fait comme ça dans les ressources.

Question: C'est quoi l'ion phosphate?

O=P-O-

Réponse : C'est PO_4^{3-} :

Question : C'est quoi la géométrie ?

Réponse : Par VSEPR, c'est le cas AX 4 donc une forme tétrahédrique.

Question: Ça veut dire quoi VSEPR?

<u>Réponse</u>: Valence shell electron pair repulsion.

Question: Que pouvez-vous dire des longueurs des liaisons PO?

Réponse : Il y a mésomérie : donc toutes les liaisons sont de la même longueur.

Question: C'est quoi les angles O-P-O?

Réponse: 109,5°

<u>Question</u>: Vous avez précisé qu'on parle d'acide fort et faible en solution aqueuse, ça change quoi ? Par exemple dans de l'éthanol ?

<u>Réponse</u>: On est alors limité par les pKa du solvant comme base et acide (à la place de 0 et 14 pour l'eau) on peut donc avoir des acides forts qui deviennent faibles.

Question : C'est quoi le pKa de l'éthanol/ethanolate ?

Réponse: 18-20

Question: Il y a-t-il un intérêt à H3O+ par rapport à H+?

Réponse : C'est comme ça qu'on introduit le pH.

Question: Est-ce que H3O+ existe en solution?

<u>Réponse</u>: On parle de proton labyle, le H+ est partagé entre plusieurs molécules d'eau. Cela n'a pas plus de sens de parler dde H+ que de H3O+.

<u>Question</u>: Est-ce que incertitude de type A c'est au programme?

<u>Réponse</u> : Oui

Question: Protocole pour avoir une solution tampon à pH=4,8 sans avoir une solution tampon?

Réponse : On peut prendre de l'acide chlorhydrique et le diluer jusqu'à pH=4,8.

Question: Pourquoi ne pas l'avoir fait et avoir fait de la dilution qui vous a pris du temps?

Réponse : Ça réintroduit un geste qu'ils ont déjà rencontré.

<u>Question</u>: Comment évaluer la qualité d'un tampon fabriqué ? <u>Réponse</u>: Le pouvoir tampon : $PT = \frac{dy}{dvH}$ avec y une contrainte

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Suite à une tragédie en France, une minute de silence est proposée dans toutes les classes. Cependant, certains de vos élèves ne la respecte pas, comment réagissez-vous ?

Réponse proposée : D'abord on leur dit de se taire puis on leur dit de sortir s'ils continuent. On essaye d'en parler avec eux après coup. Puis en discuter avec le CPE et remonter à l'équipe pédagogique.

Commentaires du correcteur : On prépare surtout sa classe avant la minute de silence.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Très bonne leçon, mais ils faut tâcher de contextualiser : utilisation des acides, bases concrètes (CH3COOH...) et non AH ou autres....

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Remarques sur les manipulations :

Par rapport à l'élément imposé, il aurait été intéressant d'insister davantage sur le tampon et l'utilisation d'une solution tampon. Ainsi par exemple, on fait deux solutions de pH=4,8 une tampon et une autre non tampon et par exemple rajouter un volume d'eau fixé ou d'acide et de comparer l'effet de l'un par rapport à l'autre.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n° 2 Titre : Réactivité des dérivés d'acide

Niveau: Tale STL - SPCL

Elément imposé : Réaliser un montage de Dean-Stark

Présentée par : Gilles COLETTE

Correcteur.ice: Lucie Marpaux Date: 18/04/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
40 expériences illustrées de chimie générale et organique, p 403	E.Martinand- Lurin, R.Grüber	De Boeck, 2012	978-2-8041-7154-4
Techniques expérimentales de chimie, p101	AS.Bernard & al.	Dunod, 2023	978-2-10-085177-5
Physique-Chimie 1 ^{ère} Spécialité, p140	Bellier, Calafell, Lescure	Hachette education, 2019	978-2-01-395495-2
100 manipulations de chimie (organique et inorganique), p145	J.Mesplède, C.Saluzzo	Bréal, 2002	2-7495-0060-5

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Tale STL - SPCL

Introduction pédagogique

Thème: synthèse chimiques – aspects macroscopiques

Progression : avant : Electrolyse etc. Après : spectro UV vis, IR, RMN

Pré-requis : chimie des procédés : diagrammes binaires, constante d'équilibre, extraction,

séparation & purification, caractérisation CCM, rendement, chimie verte

Objectifs:

- Réaliser Dean-Stark
- Réaliser CCM
- Identifier les dérivés d'acides et leur réactivité

Difficultés :

Nouveau protocole de synthèses avec de nombreux gestes techniques

Remédiation: utilisation de schémas

Introduction

L'année dernière : synthèse paracétamol et synthèse de l'acétate de benzyle avec anhydride Comment synthétiser de l'acétate de benzyle ?

I. Réactivité des dérivés d'acide

Réactions avec identification des groupes fonctionnels

• Synthèse du paracétamol

• Synthèse de l'acétate de benzyle

=>Réactions totales

Dérivés d'acides : ceux identifiés et le chlorure d'acyle

Réaction 2 pour former acétate de benzyle :

- II. Synthèse
 - 1. Sécurité et réactifs

Sécurité

· Fiche de données de sécurité

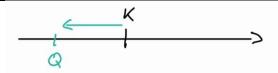
Nom	Formule brute	Masse molaire		$\theta_{\rm fus}$ / $\theta_{\rm ab}$	Sécurité
acide éthanoïque glacial	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	1,049	-	
alcool benzylique	C ₇ H ₈ O	108,14	1,045	θ _{cb} = 205 °C	⟨!⟩
acide para-toluène sulfonique (APTS)	C ₇ H ₈ O ₃ S, H ₂ O	190,22	4	θ _{tus} = 103 °C	1
cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,16	0,779	θ _{eb} = 81 °C	(b) (1)

Quantités introduites :

Alcool	Acide	APTS	cyclohexane	ester	eau	
benzylique	éthanoïque					
5mL	3mL	100mg	5mL			
$v = V \cdot d$	n = 52mmol	n _{H2O} =0.05mmol		48.3	48.3mmol	
$n = \frac{1}{M}$	à 97.7%			mmol	+52mmol	
	donc				+0.5mmol	
	n _{H2O} =52mmol					

2. Facteurs d'optimisation de la synthèse

Réaction équilibrée



Présentation du Dean-Stark

On a au préalable rempli la burette de cyclohexane jusqu'à ras On chauffe le mélange réactionnel, le mélange de vapeur s'élève dans le tube coudé puis se condense dans le réfrigérant à eau

On a calorifugé le coude et le ballon pour que ça se recondense au-dessus de la burette uniquement Au cours de la réaction, les vapeurs se recondensent en deux phases liquides : une aqueuse et une organique On voit de l'eau perler et descendre dans le coude pour retourner dans le ballon



III. Bilan de la synthèse

1. Rendement

On considère la quantité d'eau formée $n_{max}(H_2O)=100,8mmol$ $m(H_2O)=n_{max}(H_2O)$ x $M(H_2O)=1.8mg$ $V_{eau}=1.8mL$

 $n_{présent}(H_2O)=52.5$ mmol soit $V_{eau, présent}=0.945$ mL

on a mesuré 1.6mL d'eau ici

donc V_{synthèse}=0.655mL et V_{synthèse, max}=0.864

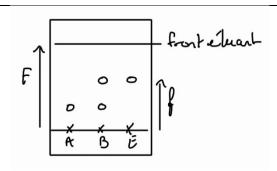
donc le rendement R=0.655mL/0.864mL=76%

2.CCM

On prélève dans le brut réactionnel On dilue dans du cyclohexane

3 dépôts : Alcool benzylique (A), notre brut (B), ester commercial (E)

Eluant: cyclohexane/acétate d'éthyle 2:8



On a bien synthétisé notre ester

On voit que notre brut présente encore de l'alcool

On pourrait calculer les rapports frontaux R= f/F pour l'alcool et l'ester

Conclusion

Synthèse 1 Synthèse 2
----- catalyseur
Chauffer chauffer

Réaction totale Dean Stark : équilibre déplacé

Expérience 1 - Titre : Synthèse du paracétamol

Référence complète :

<u>Équation chimique et but de la manip :</u> cf réaction 2 <u>Modification par rapport au mode opératoire décrit :</u>

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Dean-Stark phase de reflux, CCM sur produit préparé

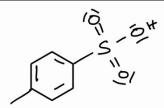
Durée de la manip : 1h30 dont 30' de synthèse depuis reflux

Questions posées et réponses proposées

• Que veut dire acide acétique « glacial » et pourquoi ce terme ?

Très concentré. On le surnomme glacial à cause de la propension qu'a ce produit à cristalliser dès que la température descend en-dessous de 16,7°C, qui est sa température de fusion.

- A quoi correspond l'eau « présente »
 - Celle présente dans le milieu à cause de l'APTS et de l'acide éthanoïque à 97.7%
- APTS, structure et choix?



on l'utilise car on veut un catalyseur qui soit un composé

organique (minimiser la quantité d'eau)

• Pourquoi même quantité d'eau et acide éthanoïque ?

lié à la masse molaire

pour 100g, 97.7g d'acide et 0.3g d'eau donc le calcul :

 $V_{eau} * \rho_{eau} * d_{acide} * 0.3/(100 * M(H_2O))$

 $V_{acide}*1.049(d_{acide})*0.3/(100*M(H_20))$

• Autre chose à présenter : CCM

• Prérequis :

Diagrammes binaires utilisé dans le dean stark, vu en systèmes et procédés

Extraction etc. plus pour la suite

Chimie verte: utilisation atomique (meilleur pour le protocole 2)

- Avantages du Dean-Stark : produits moins dangereux, déplacement d'équilibre par rapport à la synthèse avec simple reflux
- Evaluation ? via un TP noté sur les gestes techniques, le Dean-stark, la synthèse, la CCM, peut-être en 2 TPs (obtenir le brut réactionnel puis purification)
- Mécanisme synthèse du paracétamol :

- Pourquoi les doublets non liants : habitude d'écriture
- Quelles attentes concernant les équations ? écrire en termes de formules brutes
- Réaction totale ou équilibrée, comment différencier les 2 ? on compare K à 10⁴
- **Réaction 2 totale ou pas ? :** au départ non, mais on déplace l'équilibre avec le Dean-Stark pour qu'elle soit totale

- **Rendement** : ici peut-être qu'on n'avait pas suffisamment attendu (~15') donc peut-être que la réaction n'était pas totalement terminée
- Purification : séparation liquide-liquide dans une ampoule à décanter
- Comment se débarrasser de l'alcool ? mettre l'acide éthanoïque en gros excès pour s'assurer que tout l'alcool ait été consommé
- Comment se débarrasser de l'acide éthanoïque : on ajoute une base pour obtenir la base conjuguée de l'acide et la faire passer en phase aqueuse
- Choix de l'éluant : les 2 plus courants et sûrs, cyclo apolaire et acétate d'éthyle polaire, on a gardé même proportions qu'un protocole (juste modifié le dichlorométhane en acétate d'éthyle)
- **Dérivés d'acide** : il y a les cyano en + − C ≡ N I
- Pourquoi on les rassemble réactivité similaire
- Spectroscopie ? en IR : alcool très caractérisé, différence acide et ester :

Liaison	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)	Intensité	Commentaire
O-H alcool libre	3590 - 3650	Moyenne	Bande fine
O-H alcool lié	3200 - 3600	Intense	Bande large
N-H amine	3300 - 3500	Moyenne	
N-H amide	3100 - 3500	Intense	
C-H alcène et aromatique	3030 - 3100	Moyenne	
C-H alcane	2850 - 3000	Intense	Plusieurs bandes
C-H aldéhyde	2700 - 2900	Moyenne	Plusieurs bandes
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Intense	Bande large
C=O ester	1735 - 1750	Intense	
C=O aldéhyde et cétone	1700 - 1740	Intense	
C=O acide carboxylique	1700 - 1725	Intense	
C=O amide	1650 - 1700	Intense	
C=C alcène	1620 - 1690	Moyenne	
C=C aromatique	1450 - 1600	Moyenne	
N-H amine ou amide	1560 - 1640	Moyenne	
C-C C _{tretravalents}	< 1500		
Autres	< 1500		

• En RMN: cycle encore plus déblindé (cycle autour de 9) par rapport à l'alcool, on voit bien la différence avec l'acide

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : un élève demande à aller aux toilettes quand il se sent mal, mais il s'effondre sur le chemin comment réagissez-vous ?

Réponse proposée: élève normalement accompagné, surveillants ou autre dans le couloir Si je dois intervenir, je ne peux pas laisser la classe seule, donc je sors avec la classe Je préviens les autorités compétentes

S'il demande à aller aux toilettes parce qu'il ne se sent pas bien → plutôt l'orienter vers l'infirmerie avec un accompagnant

Commentaires du correcteur :

Pas de problème sur cette réponse.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

C'est une bonne leçon en termes de contenu. Attention à la rigueur aussi bien dans ce qui est écrit que dans le discours : il ne faut pas mélanger des formules brutes et des mots dans les équations de réaction, ne pas confondre la quantité de matière et la masse, ni marquer cyclohexane = 5 mL mais V(cyclohexane) = 5 mL. Attention également à la dernière partie qui pourrait être plus claire et surtout mieux gérer le temps pour pouvoir présenter un geste manipulatoire au jury.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est bien maitrisé. De même pour les questions d'approfondissement, c'est très bien.

Remarques sur les manipulations :

C'est dommage de ne pas présenter de gestes manipulatoires par manque de temps. Il est plus judicieux de sacrifier la conclusion et faire la CCM plutôt que l'inverse. La sécurité est bien expliquée avec les fiches de sécurité à l'appui. Pour mieux calorifuger ne pas hésiter à mettre du coton entre l'aluminium et le verre. Attention à bien prévoir le sens du montage pour ne pas avoir à mettre la tête sous la hotte. Inverser la partie rendement et la partie CCM pour avoir le temps de la faire et de la laisser migrer.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Les choix pédagogiques sont globalement bons. La leçon est réfléchie et bien placée dans son contexte dans l'année. Les difficultés sont bien gérées.

Les noms des indices doivent être choisies plus judicieusement pour améliorer la compréhension dans la partie 3.1. Attention également aux choix des pré-requis, ne pas en mettre qui ne seront pas utilisés.

Autres traitements possibles:

Inverser le III.1 et III.2 pour présenter une CCM correcte et ayant migré. On peut aussi faire le montage et lancer la réaction en expliquant le montage et son intérêt et ne pas faire la CCM (ou juste la montrer.

<u>Proposition de bibliographie supplémentaire :</u>

Rabasso, Chimie organique - Généralité

LC n° 4 Titre : Acides bases

Niveau : MPSI

Présentée par : Pierre Leforsonney

Correcteur : Lucie Marpaux Date : 03/05/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
La chimie expérimentale	A-S Bernard		
Tout-en-un MPSI		Dunod	
MPSI		H-prépa	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon: MPSI

Détermination d'une constante d'acidité

Introduction pédagogique

Objectifs:

Difficultés: fonctionnement du pH-mètre. Pas de grosses difficultés.

Choix:

Introduction

I. Aspects quantitatifs des réactions acido-basiques

a. Estimation du pH, dissociation

Réaction de dissociation d'un acide : dépendance du pH avec le pKa et du taux de dissociation.

 $\alpha = Ka/C_0$ le taux de dissociation, où C_0 est la concentration en acide.

Discussion de la dépendance du taux de dissociation avec la concentration.

b. Diagramme de prédominance, de distribution

On raisonne sur le taux de dissociation. $c = [NH_3] + [NH_4^+]$ la concentration totale reste constante. $Ka = [NH_3][H^+]/[NH_4^+]$ reste constante aussi.

Taux de dissociation:

$$NH_3 = h/(h + Ka)$$

$$NH_4^+ = Ka/(h + Ka)$$

II. Titrage pH-métrique (commencé à 15 min 30")

Def : **pH-métrie** : technique d'évaluation de la quantité de protons dans un milieu, dans un milieu en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes (une électrode de verre sensible au pH, une autre de référence au calomel saturé ou AgCl).

a. Principe. Titrage de $NH_3\,$ par HCl. Le tracé du pH au cours du titrage permet de déterminer $V_{eq}\,$ puis le pKa à partir du volume à la demi-équivalence.

Geste expérimental : prélèvement de 20mL d'ammoniac à la pipette jaugée.

Comment est la solution à l'état initial (sans ajout de HCl)? NH_3 réagit avec l'eau, de sorte qu'après calculs : $[NH_4^+]=1,3\ e^{-3}\ mol/L$. On en déduit le pH : 11,1 qu'on lit bien au pH-mètre.

	A la demi-équivalence : $[NH_4^+] = [NH_3]$ donc d'après Henderson pH = pKa.
b.	Réalisation
	Titrage acido-basique. Geste expérimental : prise de quelques points de la courbe de titrage. Mesure de V_{eq} avec la méthode des tangentes. Puis lecture du pKa avec la demi-équivalence.
Conclusion (co	mmencée à 39min 45")
Prochaine leço	n : solubilité, pour y travailler les analogies avec le pH.

Expérience 1 - Titre : Titrage pH-métrique d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique

Référence complète : La chimie expérimentale, A-S Bernard

Équation chimique et but de la manip :

<u>Modification par rapport au mode opératoire décrit</u>: suivi pH-métrique et détermination du pKa comme le pH à la demi-équivalence

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : tracé rapide d'un diagramme pH-métrique de titrage.

Durée de la manip :

Questions posées et réponses proposées

• Pour la dissociation d'un acide fort : à l'état initial, que vaut le pH?

Pas défini pour ce couple si une des espèces n'est pas en solution. On néglige pédagogiquement l'autoprotolyse de l'eau.

• Calcul de la concentration de l'ammoniac : comment écrire la valeur résultat ?

$$c_{NH_2} = 0.075 + /-0.001 \, mol/L.$$

• Pourquoi les notations générales AH et A- pour les acides et bases?

Pour se plier au programme, les élèves de MPSI sont à l'aise avec les abstractions.

- Exemples d'acides forts/faibles.
 - HCI / Acide acétique
- Pour calculer la dissociation d'un acide faible dans l'eau, on a supposé $[AH] = C_{initiale}$. Pourquoi?

En résolvant l'équation du second degré on justifie cette approximation.

Pourquoi introduire le taux de dissociation?

C'est un rapport intéressant et utile pour définir les diagrammes de dissociation ensuite.

- Programme python pour tracer un diagramme de dissociation. Le commenter.
- Qu'attendez-vous des élèves sur ce code?

Ils peuvent le comprendre, les formules sont au programme d'info.

• Évalueriez-vous les capacités informatiques des élèves?

Non, ils ont un prof d'info.

• Analogie pH-métrie/voltmètre : quand ont-ils vu le voltmètre?

En début d'année.

• Comment fonctionne une électrode de verre?

A l'intérieur : solution à pH=1. Un potentiel se crée à la paroi avec les ions extérieurs. Ce potentiel (pris par rapport à l'électrode de référence) permet de remonter au pH.

• Comment fonctionne une électrode au calomel saturé?

Potentiel de Nernst constant par une solution saturée en KCl.

• "Gants blancs" : qu'est-ce?

Latex.

- Pourquoi utiliser une pipette graduée? Pas une valeur de volume utilisable pour une pipette jaugée.
- Qu'aurait-on pu faire pour éviter de taper les électrodes avec l'agitateur?

Augmenter les volumes à titrer ou diluer. Ou ajouter de l'eau.

• Que retenir de cette leçon?

L'aspect expérimental, qu'ils ne voient pas souvent. Le lien entre théorie et expérience.

• Comment évaluer cette leçon?

Avec un contrôle de connaissance, avec des exercices classiques à résoudre (calculer un pKa, réaction prépondérante, ...); et avec un TP (éventuellement noté).

• Comment faire pour que les élèves comprennent ce qu'ils font en TP ?

Leur demander de monter eux-mêmes le protocole. Leur demander de titrer un acide par une base, un acide faible par une base forte ; de leur faire titrer quelque chose du quotidien : vinaigre ménager (acide acétique ou éthanoïque).

• Qu'est-ce qu'une solution tampon?

Le pH varie peu par la dilution, par ajout modéré d'acide/base.

• Pourquoi une loi triangulaire pour l'incertitude de la burette?

On est à peu près sûr d'être là où on est, ce n'est pas rectangulaire où on ne sait pas entre deux graduations.

ullet Pourquoi la concentration en NH_3 est plus faible qu'attendue ?

Evaporation de l'ammoniac, réaction acido-basique avec ${\cal CO}_2$ dans l'air, dégradation.

Méthodes de détermination du volume équivalent ?

Méthode des dérivées, méthode des tangentes.

• Quelles incertitudes sur la valeur du pKa?

Propagation des incertitudes

• Y a-t-il une unique théorie sur les acides/bases?

Non. Bröndstet = celle au programme. Lewis = échange d'électrons.

• Existe-t-il d'autres moyens de calculer le pH?

Papier pH. Indicateurs colorés qui couvrent toute la gamme.

Limites du pH-mètre?

On est limité aux phases aqueuses (potentiel de Nernst valide pour les phases aqueuses). Trop dilué : on titre Na^+ au lieu de H^+ . Trop concentré : les activités dans le potentiel de Nernst ne sont plus approximables aux concentrations.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Comment pourriez-vous mettre en œuvre le concept de liberté en physiquechimie?

Réponse proposée : banaliser une journée où les élèves choisissent ce qu'ils travaillent? Ne pas entraver leur liberté pendant les cours. Les laisser au maximum libre de définir leur protocole en TP

(La liberté intervient dans la connaissance qu'ils ont : les faire apprendre c'est les rendre davantage libres! (?)).

Commentaires du correcteur :

En effet la deuxième réponse entre parenthèse est meilleure. Leur faire développer leur esprit critique leur permettra d'être des citoyens libres. Ce sens critique se développe tous au long de l'année avec les leçons (vérification des hypothèses, regard critique sur les résultats...)

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau):

C'est une bonne leçon. Le plan est cohérent et l'élément imposé est bien incorporé dans la leçon. L'introduction pédagogique est très complète sur la justification des choix pédagogiques, il manque cependant l'énoncé de l'objectif et des difficultés potentielles.

Le rythme de la leçon est très soutenu mais pour le niveau MPSI c'est justifiable. Le tableau est propre, il faut cependant vérifier à utiliser de la couleur et faire ressortir ce qui est important pendant toute la leçon et non pas qu'au début.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est maitrisé. L'incorporation de programmes python est très bien. Les questions au réponses posées sont bonnes, parfois il faut un peu aider pour obtenir les bonnes réponses mais avec de l'aide on les obtient.

Remarques sur les manipulations :

Les gestes manipulatoires sont maitrisés et bien justifié aux élèves. Tu aurais pu ajouter de l'eau dans le bécher pour bien immerger les électrodes sans risquer de les heurter avec l'agitateur magnétique.

Retracer intégralement une courbe de titrage c'est trop long ! On peut en prendre un seul puis passer très vite sur les mesures de points !

N'oublie pas de lisser avant d'utiliser la méthode des tangentes!

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Tu justifies tous ce que tu fais ce qui est très bien. Attention dans la première partie à utiliser des exemples pour rendre la leçon un peu moins théorique. Les schémas utilisés pour illustrer les concepts sont utiles et permettent de bien saisir les concepts. Attention également à ce que la rédaction de ton tableau corresponde à ce que tu attends des élèves.

Définir les objectifs de leçon ainsi que les difficultés! N'oublie pas tes titres de sous-parties!

Autres traitements possibles :

On peut traiter cette leçon de façon encore plus expérimentale en faisant une première partie sur les titrages et la détermination du pKa expérimentalement puis sur l'utilisation de ces pKa en chimie organique notamment avec la précipitation selon le pH.

Proposition de bibliographie supplémentaire :
Chimie des solutions, Blétry & Presset

LC n°47 Titre: Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-

chimiques

Niveau: MP

Présentée par : ALAUZE Xavier

Correcteur.ice: Manon Leconte Date: 13/05/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Des expériences de la famille Acides Bases	Cachau	De Boeck	
Chimie^3	Burrows et al	De Boeck	
PC/PC* Tout en un	Jean-Bernard Baudin et al	Dunod	
Chimie MP/PT Tout en un	JB Baudin	Dunod	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : MP

Introduction pédagogique

Objectifs: cf. BO

Difficultés:

Ne pas se tromper dans les signes dans la loi de Hess

→ dessiner les cycles Dans les signes de DrH°

→ paragraphe sur les réactions endo/exothermiques

Prérequis:

partie physique de la thermo qui arrive avant dans l'année de MP cinétique (ordre 1) énergie d'act, loi d'Arrhenius

Introduction

I- Premier principe en chimie

A) Enthalpie de réaction

H = U + PV

dH = dQ + dW + PdV + VdPdW = -Pext dV

isochore, isobare \rightarrow dH = dQ

Exemple de réaction

 $HO-(aq) + H+(aq) \rightarrow (DrH^{\circ}) H2O(I)$

Enthalpie standard de reaction DrH° = Hfinal – Hinitial

Explication endo/exo

Lien avec la température :

C = énergie à fournir pour augmenter la température de 1K

B) Mesure de DrH°

Ref: Cachau

Manip calorimètre

On trouve DrH° = -53 ± 3 kJ/mol pour HO- + H+ = H2O

C) Simulation de DrH°(T)

Pour une réaction d'ordre 1. Méthode d'Euler : d(ksi)= kappa(T)CVdT kappa(T) = A*exp(-Ea/kT) dT = DrH° d(ksi)/Cp

II - Calcul de DrH°: loi de Hess

A) Enthalpie de formation

Corps simple : état physique le plus stable Exemple avec H2 + ½ O2 donne H2O

B) Cycle thermodynamique

On se sert de l'exemple du A) pour calculer DrH° mesuré expérimentalement à l'aide de l'étape faisant intervenir les corps simples H2 et O2.

On trouve $DrH^{\circ} = -57kJ/mol$

Deuxième exemple : celui de la simulation avec l'anhydride

On trouve DrH° =

Conclusion

Lien avec la cinétique pour voir comment on peut influer sur une réaction avec le choix de la température.

Expérience 1 - Titre: Mesure d'une enthalpie standard de réaction

Référence complète : Cachau A/B

Équation chimique et but de la manip : H+ + HO- = H20

<u>Modification par rapport au mode opératoire décrit :</u> toutes quantités x3 à cause de la taille du calorimètre et de la longueur du thermomètre plongeur

Phase présentée au jury : Prise de Tambiante, ajout de la soude dans le calorimètre, mesure de Delta T et en déduire

Durée de la manip : 5 min

Questions posées et réponses proposées

Manon : Comment faire le lien avec la partie physique du programme de MP ?

Parler des formations/dissociations de liaisons chimiques pour expliquer l'ordre de grandeur d'enthalpies de réaction. Dissolution. Vaporisation etc.

Manon : Choix de l'écriture de l'équation de réaction influe sur le résultat ?

Non

Manon : définition de l'enthalpie de réaction ?

De réaction ?

Répond avec la loi de Hess

Extensive?

Cela dépend si on exprime en molaire ou pas la quantité

Les grandeurs de réaction sont forcément définies avec une dérivée partielle par rapport à l'avancement.

-> opérateur de Lewis (dérivée partielle par rapport à l'avancement à T,P fixé)

Signe de DrH°. Relation qui lie DrH° et la température avec une grandeur thermo importante ?

Donne G = H-TS et DrG° = -RTlnK°

On dérive par rapport à la température dans l'approx d'Ellingham

On trouve la relation de Van't Hoff

Manon: Réaction exo et endo thermique, influence de T sur K°?

Noms pour NaOH et HCl?

Hydroxyde de sodium et acide chlorhydrique

Pourquoi le nitrile et le latex ne sont pas utilisés pour les mêmes dangers ?

Fiole jaugée, pipette jaugée, verrerie « in » ou « ex »

Y'a-t-il un dégagement de chaleur lorsque l'on verse l'acide chlorhydrique dans l'eau ? Dilution.

OK mais une dilution, du point de vue micro, on peut s'attendre à une réaction exo ou endo ? Système plus stable après dilution donc exo

Comment interpréter physiquement l'enthalpie à l'échelle micro ?

Energie de liaison

Quid de l'entropie?

Agitation, donc augmente lors de la dilution.

Comment avez-vous estimé les incertitudes de mesure lors de la manip?

Incertitude sur T domine donc on conserve l'incertitude relative sur T que l'on applique au résultat.

Un indicateur sur le résultat obtenu et la valeur tabulée ?

L'écart normalisé (ou Z-score en physique)

Expliquez le principe du calorimètre.

Pour un meilleur Dewar, on remplacerait l'air par quoi?

Par du vide

Ea?

Energie d'activation : Énergie de l'intermédiaire de réaction.

Graphe avec combien d'abscisses?

Autant qu'il existe de paramètres de réaction

Terme pour désigner la courbe sur la nappe d'énergie ?

Chemin réactionnel

Comment simplifier tous les kB dans les relations qui font intervenir des grandeurs de réaction

Utiliser R = Na*kB

Expliquer le code

Avez-vous essayé de réaliser expérimentalement ce que la simu fait ?

Non car la cinétique est plus lente que les pertes du calorimètre

Élément simple du carbone ?

Graphite: à quoi ressemble le graphite microscopiquement

Propriétés physiques, expliquez les.

Conductivité

Friable

Lien avec la cinétique dans l'ouverture ?

Erreur, ce n'était pas de la cinétique, juste une application de la loi de Van't Hoff. Parler de la dépendance de K° en fonction de la température.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un élève a lu sur un blog, que l'homme n'a pas marché sur la Lune.

Précision : Remettez-vous en question la légitimité de cette source ?

Autre précision : Si l'élève persiste et crée spontanément un débat dans la classe.

Réponse proposée :

D'abord, demander à l'élève s'il croit ce qu'il lit sur ce blog.

C'est une théorie complotiste. On peut lire tout et n'importe quoi sur internet, il faut savoir faire le tri. Donc donner à l'élève d'autres sources, comme des sources des données sur la fusée en elle-même par exemple.

Demander à l'élève sa source.

Il faut que le cours avance, on ne peut pas laisser un élève accaparer le cours. Si l'élève empêche la tenue du cours. Il faut le faire sortir mais en dernier recours.

Commentaires du correcteur :

Vous pouvez proposer des solutions en plus de simplement gérer la situation de classe. En tant qu'enseignant de physique-chimie, vous devez enseigner la démarche scientifique et l'esprit critique à vos élèves. Il est bienvenu d'organiser une séance en début d'année (de TP ou d'analyse documentaire) pour tout de suite désamorcer les discussions sur les théories complotistes.

Vous trouverez des exemples ludiques sur le site de l'académie de Besançon :

- https://documentation.ac-besancon.fr/alt-aux-infauxes-un-escape-game-pour-debusquer-les-infox/: un escape game sur les infox
- https://documentation.ac-besancon.fr/exercer-son-esprit-critique-on-na-jamais-marche-sur-la-lune/: une séance autour de la question L'homme a-t-il marché sur la Lune ?

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau):

La leçon proposée par Xavier est très bien pensée d'un point de vue didactique. Cependant, des erreurs scientifiques font qu'un candidat présentant cette leçon pourrait être fortement sanctionné le jour J. Attention à bien réviser les fondamentaux pour ne pas faire d'erreurs grossières.

Il faut bien lire le BO pour ne pas louper des bouts en lien avec la leçon qui se cachent dans d'autres parties du BO. Donc le lire en entier, pas seulement ce qui correspond exactement à la leçon.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

L'enthalpie de réaction (J/mol, couramment kJ/mol) est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement à température et pression constantes :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T.P}$$

On appelle l'opérateur $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ opérateur de Lewis. Il peut s'appliquer à d'autres grandeurs extensives : G, S, ...

L'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^\circ$, correspond au cas où $P = P^\circ = 1$ bar.

Des valeurs d'enthalpies standard de réaction à certaines températures sont tabulées sur le site NIST Webbook Chimie : https://webbook.nist.gov/chemistry/. L'avantage d'utiliser ce site est que les données sont régulièrement mises à jour. Vous évitez donc les coquilles comme celles rencontrées dans le Chimie³.

Lorsque la réaction est endothermique ($\Delta_r H^{\circ} > 0$), d'après la **relation de van't Hoff** :

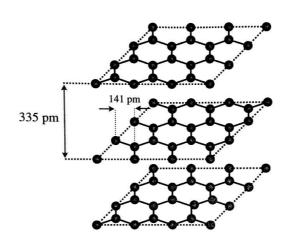
$$\frac{d(\ln(K^{\circ}))}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$

Ainsi, la réaction est davantage favorisée si la température de la réaction augmente. C'est l'inverse si la réaction est exothermique.

En chimie, on privilégie l'expression des énergies en **J/mol** (ou kJ/mol). Il faut donc exprimer la loi d'Arrhénius ainsi : $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

Pour passer d'une énergie en J/mol à une énergie en J, il faut utiliser la relation : $R = k_B \times \mathcal{N}_A$.

Le graphite est une variété allotropique du carbone, composée de feuillets de graphène empilés :



Source: Fosset, Baudin et Lahitète. Chimie tout-en-un PC. Ed. Dunod

Au sein d'un plan de graphène, les atomes de carbone sont liés par des liaisons covalentes (de nature mixte entre simple et double). La délocalisation électronique rend le matériau conducteur selon le plan des graphènes. Entre les plans, on observe des interactions de faible énergie (van der Waals et π -stacking). Il est donc isolant dans cette direction et très friable. Le graphite cristallise dans une structure hexagonale compacte (plan ABA comme on peut le voir dans la figure ci-dessus).

Remarques sur les manipulations :

La verrerie est classée en deux catégories :

	IN : le volume du liquide dans la verrerie correspond à ce qui est indiqué	EX : le volume du liquide versé par la verrerie correspond à ce qui est indiqué
Précis	Fiole jaugée	Pipette jaugée
Peu précis		Pipette graduée, burette graduée
Non précis	Bécher	Eprouvette graduée

Pour réaliser cette expérience de calorimétrie, le plus précis est de peser chaque masse de liquide ajoutée. A défaut, on préfèrera une pipette graduée de 50 mL plutôt qu'une éprouvette graduée.

Le nitrile des gants correspond au polymère butadièneacrylonitrile ou caoutchouc nitrile :

$$\begin{array}{c} -\left(-\overset{H_2}{C} - \overset{C}{C} = \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} - \overset{H_2}{C} = \overset{H_2}{N} \end{array} \right)_m$$

Le latex des gants correspond au cis-polyisoprène ou caoutchouc :

Ces deux matériaux ont des propriétés physicochimiques différentes. Ils sont donc résistants à des solvants différents. Le nitrile est particulièrement indiqué pour les solvants « gras » (apolaires). Pour tout ce qui est polaire, on préfère le latex, en particulier pour l'acétone. Pour ce qui est des acides et des bases inorganiques concentrés, le latex et le nitrile sont assez équivalents. En revanche, leurs durées d'utilisation diffèrent : on considère qu'un gant en latex doit être retiré après 10 min (plus tôt s'il fait chaud à cause de la transpiration). Un gant en nitrile doit être retiré après 30 min.

La **dilution** de l'acide chlorhydrique est **exothermique**. Il faut donc mesurer la température stabilisée entre l'ajout d'eau et l'ajout de soude.

Lors d'une dilution, des phénomènes exothermiques et endothermiques sont à l'œuvre : la création de liaisons solvant-soluté est un processus exothermique tandis que la rupture des liaisons soluté-soluté et solvant-solvant est endothermique. En fonction des solutés, l'une des contributions est prépondérante. On peut donc difficilement prévoir à l'avance si une dilution est endothermique ou exothermique.

D'un point de vue entropique en revanche, la dilution (et la dissolution) créent du désordre et vérifie donc $\Delta_r S^\circ > 0$.

Si vous tombez sur une leçon de niveau supérieur, il faut être très rigoureux sur les incertitudes de mesure. Idéalement, vous devez présenter la **méthode de Monte-Carlo** (des scripts Python sont accessibles sur les sites académiques, sur le dépôt de documents du concours, ou vous pouvez utiliser le logiciel GUM MC). Il faudra alors déterminer la loi de probabilité liée au matériel que vous utilisez. Je vous laisse consulter le support de cours « Exploitation des résultats en TP de chimie » pour en savoir plus.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Très bonne introduction didactique. Le plan de la leçon est également bien trouvé. Pour aller plus loin, vous pourriez utiliser une problématique un peu plus concrète : pouvoir calorifique des combustibles (cf. LC 31 de Théo), apport énergétique des aliments (cf. LC 53 de Jacques) ou encore chaleur dégagée par un procédé (cf. LC 23 de Rodrigue).

On rappelle le contenu du BO sur cette leçon :

Notions et contenus	Capacités exigibles	
8.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico- chimiques		
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.	
Effets thermiques pour une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physicochimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Capacité numérique: simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système	
	siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. Déterminer une enthalpie standard de réaction.	

Si l'on reprend les difficultés proposées par Xavier :

Ne pas se tromper dans les signes dans la loi de Hess

→ dessiner les cycles

Dans les signes de DrH°

→ paragraphe sur les réactions endo/exothermiques

La première est bien identifiée, mais la résolution peut aller plus loin : utiliser un code couleur pour expliciter les réactions de formation par exemple. La deuxième difficulté n'en est pas vraiment une, il s'agit plus de connaissances que les étudiants doivent acquérir à l'issue de la leçon. Vous pourriez ajouter une difficulté sur l'homogénéité des formules puisqu'on jongle entre des énergies en J et en J/mol. Pour résoudre cette difficulté, vous préciserez à côté de chaque grandeur son unité.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

- NIST Webbook Chimie https://webbook.nist.gov/chemistry/
- Durupthy, Mesnil, Zobiri. *Thermodynamique chimique PC*. Ed. HPrépa (très anciens programmes)