

# scienceinfuse

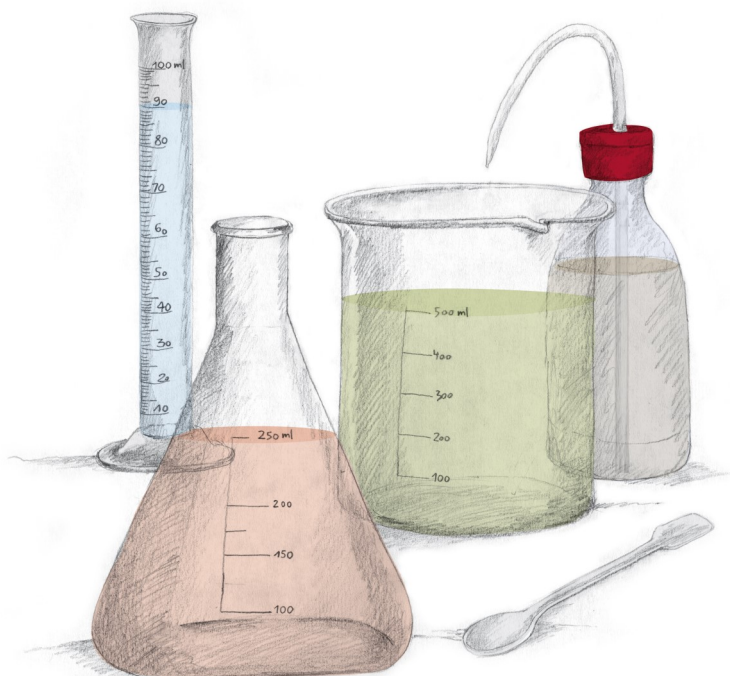
ANTENNE DE FORMATION ET DE PROMOTION DU SECTEUR SCIENCES & TECHNOLOGIES

CONGRÈS DES  
SCIENCES  
PROFESSEUR



CHIMIE

## *Equilibre chimique* *Document pour le professeur*



Illustrations : [www.afd.be](http://www.afd.be)

**UCL**

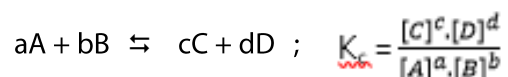
Scienceinfuse • Antenne de formation et de promotion du secteur sciences & technologies  
rue des Wallons 72 L6.02.01 • 1348 Louvain-la-Neuve

## Rappels théoriques

Certaines réactions chimiques, dites incomplètes, aboutissent à un état d'équilibre dynamique. Dans ce cas, une fois l'équilibre atteint, les réactions directe (réactifs  $\rightarrow$  produits) et inverse (produits  $\rightarrow$  réactifs) se déroulent à la même vitesse, il n'y a donc pas de changement visible à l'œil nu mais quelque chose est en train de se passer.

Il faut donc souligner que lorsqu'une réaction est incomplète, des réactifs et des produits cohabitent dans le système ; le système est donc **dynamique**.

Guldberg et Waage ont constaté que les réactions qui atteignent un état d'équilibre sont caractérisées par une constante, par exemple  $K_c$  si elle est exprimée en fonction des concentrations à l'équilibre. L'expression de cette constante est en toute généralité pour :



Notons enfin que la constante est néanmoins « curieuse » en ce sens qu'elle dépend de la température.

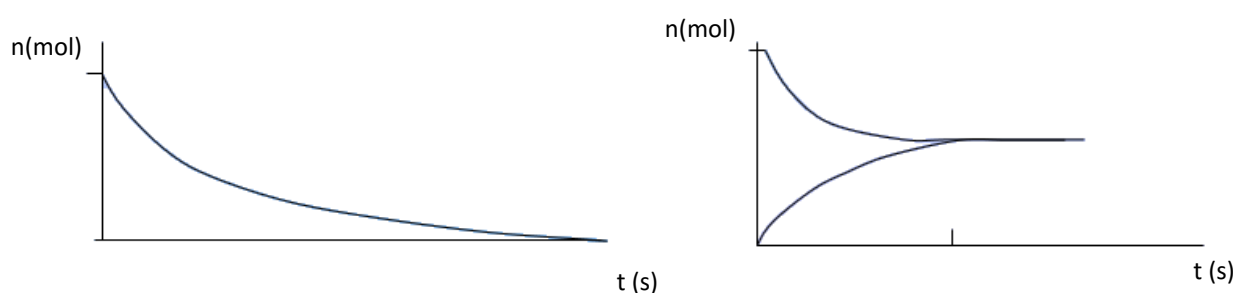


Figure 1—Représentation graphique de l'évolution du nombre de moles au cours du temps dans le cas d'une réaction complète (gauche) et d'une réaction équilibrée (droite).

# Mise en évidence de l'équilibre chimique

L'expérience suivante a pour objectif de démontrer aux élèves que lorsqu'une réaction chimique atteint l'équilibre, aucun des réactifs n'a réagi complètement.

## 1. Matériel et réactifs

### Matériel

- 1 berlin de 50 mL
- 3 tubes à essai
- 1 porte tube à essai
- 3 pipettes pasteur de 3 mL

### Réactifs

- Solution 0,1 mol/L de thiocyanate de potassium
- Solution 0,1 mol/L de chlorure de fer (III)
- Eau déminéralisée

## 2. Mode opératoire

- Introduisez, dans un berlin, 10 gouttes de solution de thiocyanate de potassium et 10 gouttes de solution de chlorure de fer (III). Ajoutez environ 50 mL d'eau déminéralisée afin de diluer le mélange obtenu.
- Observez la coloration de la solution obtenue.
- Prenez trois tubes à essai et introduisez 5 mL de la solution obtenue dans chacun d'entre-eux.
- Le premier tube à essai servira de témoin.
- Ajoutez 2 gouttes de thiocyanate de potassium dans le second tube à essai et comparez la coloration de la solution à la coloration du tube témoin.
- Ajoutez 2 gouttes de chlorure de fer (III) dans le troisième tube à essai et comparez la coloration de la solution à la coloration du tube témoin.

## 3. Résultats et analyse

- Couleur de la solution de thiocyanate de potassium : **Incolore**
- Couleur de la solution de chlorure de fer (III) : **Jaune**
- Couleur de la solution obtenue en mélangeant les solutions de thiocyanate de potassium et de chlorure de fer (III) : **Rouge (orangée après dilution)**

⇒ Que pouvez-vous conclure à partir de ce changement de couleur ?

Nous pouvons conclure qu'il y a eu une réaction chimique entre les deux composés :





- Couleur obtenue lors de l'ajout de thiocyanate de potassium au mélange : la couleur rouge s'accroît
  - Couleur obtenue lors de l'ajout de thiocyanate de chlorure de fer (III) : la couleur rouge s'accroît
- ⇒ Que pouvez-vous conclure à partir des changements de couleur ?

L'ajout de l'un ou de l'autre réactif entraîne une réaction (car coloration plus accentuée). Nous pouvons donc conclure qu'il restait chacun des deux réactifs au sein de la solution.

# Détermination de la valeur d'une constante d'équilibre

## INTRODUCTION THÉORIQUE

Au cours de cette manipulation nous allons réaliser la synthèse d'un ester.

Pour rappel, les esters sont des molécules organiques présentant le groupement fonctionnels R-COOR (R représentant une chaîne carbonée).

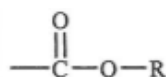
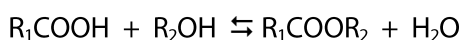


Figure 1—Groupement fonctionnel des esters

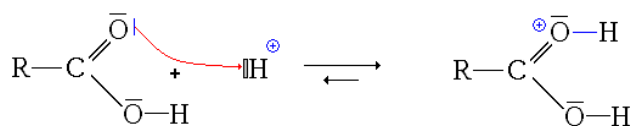
La synthèse d'un ester, appelée réaction d'estérification, s'effectue à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool (en présence d'un catalyseur), les produits obtenus sont un ester et de l'eau.



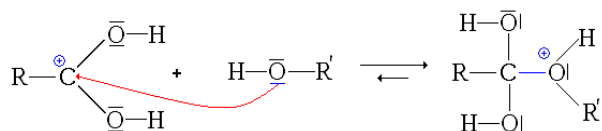
Cette réaction d'estérification est incomplète et relativement lente (l'équilibre s'établit après environ 3H00) et nécessite l'utilisation d'un catalyseur ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Vous trouverez ci-dessous le détail du mécanisme réactionnel.

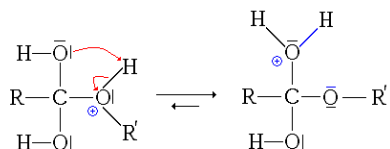
⇒ La première étape est **la protonation du groupement fonctionnel de l'acide carboxylique**.



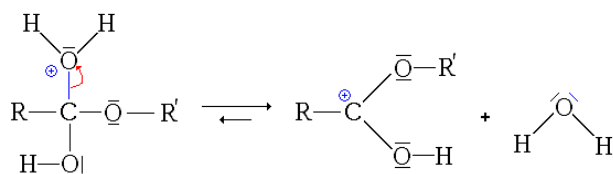
⇒ La deuxième étape est **l'attaque nucléophile** de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné.



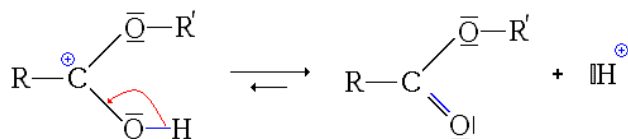
⇒ La troisième étape est le transfert du proton ( $H^+$ ) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (**réaction acide-base interne**).



⇒ La quatrième étape, cinétiquement limitante, est le **départ d'une molécule d'eau** ( $H_2O$ ).



⇒ La dernière étape est une simple **déprotonation** (restitution du catalyseur)



Remarque : le mécanisme a été vérifié en utilisant de l'eau avec un isotope  $^{18}O$ , en suivant la réaction par spectrométrie de masse.

## INTRODUCTION AU LABORATOIRE

L'objectif de ce laboratoire est de déterminer expérimentalement la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol.

Écrivez l'équation de la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol.



Écrivez l'expression mathématique de la constante de la réaction d'intérêt.

$$K_c = \frac{[\text{acétate d'éthyle}] \cdot [\text{eau}]}{[\text{acide acétique}] \cdot [\text{éthanol}]}$$

Par titrages, il est possible de déterminer la concentration en acide acétique une fois l'équilibre atteint. Pour ce faire, nous allons titrer 5 mL du mélange réactionnel par une solution d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Écrivez l'équation de titrage.



### Quelques conseils et informations

- Il est important de souligner que la réaction d'estérification est une réaction incomplète alors que la réaction de titrage est une réaction complète. Les élèves confondent parfois les deux et pensent que l'on cherche à déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction acide-base.
- Si les élèves n'ont jamais réalisé de titrage, il peut être utile de faire un laboratoire préalable sur cette technique.
- La phénolphtaléine est un indicateur coloré : incolore sous sa forme acide, elle est rose sous sa forme basique. Sa zone de virage se situe à un pH de 8,2.

Connaissant le nombre de moles d'acide acétique et d'éthanol présents initialement et connaissant le nombre de moles d'acide acétique restants lorsque l'équilibre est atteint, nous pourrions établir le bilan suivant :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
$n_i$ (mol)	.....	.....	.....	.....
$n_{\text{eq}}$ (mol)	.....	.....	.....	.....
$[\ ]$ (mol/L)	.....	.....	.....	.....

## RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

### 1. Matériel et réactifs

#### Matériel

- 4 ballons jaugés de 50 mL avec bouchons
- 2 burettes de 50 mL
- 1 burette de 25 mL
- 1 marqueur

#### Réactifs

- Acide acétique (99,5 %)
- Ethanol (99% ; dénaturé)
- Acide sulfurique

Voici quelques constantes physiques concernant les réactifs et les produits.

	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/mL)	% massique (%)
Acide acétique	60	1,05	99,5
Ethanol	46	0,79	99
Acide sulfurique concentré	98	1,84	
Acétate d'éthyle	88	0,89	

### 2. Préparation du laboratoire

Nous allons effectuer la réaction d'estérification en utilisant différents mélanges acide acétique / éthanol (0,5 mL d'acide acétique concentré seront ajouté à chacun de ces mélanges). Les mélanges (volume de 50 mL) sont obtenus en utilisant des volumes différentes d'acide acétique et d'éthanol. Nous pourrions nous intéresser à la valeur de la constante d'équilibre et au rendement pour chacun de ces mélanges.

- ⇒ Mélange 1 : 20 mL d'acide acétique / 0,5 mL d'acide sulfurique / ± 29,5 mL d'éthanol
- ⇒ Mélange 2 : 23 mL d'acide acétique / 0,5 mL d'acide sulfurique / ± 26,5 mL d'éthanol
- ⇒ Mélange 3 : 26 mL d'acide acétique / 0,5 mL d'acide sulfurique / ± 23,5 mL d'éthanol
- ⇒ Mélange 4 : 29 mL d'acide acétique / 0,5 mL d'acide sulfurique / ± 20,5 mL d'éthanol



### Remarques

- Lorsque l'on mélange les différents réactifs, nous constatons une contraction du volume. Afin de connaître le volume final du mélange (qui sera utile dans les calculs), nous vous conseillons d'ajouter le volume dit d'éthanol (29,5 mL pour le mélange 1), d'homogénéiser et puis de porter au trait de jauge et de prendre note du volume d'éthanol réellement ajouté. Notez que la variation de volume est de l'ordre de 0,2 à 0,3 mL ; vous pouvez donc la négliger).
- Si vous ne disposez pas de ballons jaugés, vous pouvez effectuer les mélanges dans un berlin, dans ce cas, vous introduisez exactement les volumes mentionnés ci-dessus.

### 3. Mode opératoire

- Prenez un ballon jaugé et identifiez-le comme contenant le mélange 1 (20 mL d'acide acétique)
- A l'aide d'une burette, introduisez dans l'erlenmeyer les volumes d'acide acétique, d'éthanol et d'acide sulfurique mentionnés précédemment.
- Bouchez l'erlenmeyer et agitez-le.
- Eventuellement, ajoutez de l'éthanol afin d'ajuster le volume au trait de jauge (voir remarque du cadre précédent). Dans ce cas, notez le volume d'éthanol réellement ajouté.
- Recommencez les étapes précédentes pour les mélanges 2, 3 et 4.
- Attendez 24H (minimum) afin que la réaction d'estérification atteigne l'équilibre.

### Conseils et remarques

- Il n'est pas utile que les élèves fassent chacun les quatre mélanges. Nous vous conseillons de donner à chaque élève (ou groupe d'élève) la responsabilité de réaliser un des quatre mélanges et d'en déterminer, par la suite, la valeur de la constante d'équilibre.
- Compte tenu qu'il faut attendre 24H00 pour que la réaction d'estérification atteigne l'équilibre chimique, le laboratoire doit se dérouler sur deux périodes de cours différentes ou vous devez préparer préalablement les mélanges réactionnels.
- Afin de préparer vos élèves au laboratoire, nous vous proposons de leur montrer une animation illustrant l'utilisation d'une burette : <http://e-mediasciences.uclouvain.be/ressource/chimie/divers-c/>

Comme mentionné précédemment, une partie de l'acide acétique et de l'éthanol a réagi afin de former de l'acétate d'éthyle et de l'eau. Une fois l'équilibre atteint, il reste, au sein du mélange réaction-

## DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS À L'ÉQUILIBRE D'ACIDE ACÉTIQUE

nel, une certaine quantité d'acide acétique et d'éthanol.

Par titrages du mélange réactionnel par une solution d'hydroxyde de sodium, il est possible de déterminer la concentration en acide acétique une fois l'équilibre atteint.

Equation de titrage :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

### 1. Matériel et réactifs

#### Matériel

- 4 pipette de 5 mL
- 4 propipettes
- 4 erlenmeyers de 250 mL
- 1 burette de 25 mL
- Statif, noix, pince

#### Réactifs

- Phénolphaléine
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue (environ 1 mol/L).

### 2. Mode opératoire

- Prélevez, à l'aide d'une pipette et d'une propipette, 5 mL de solution du mélange 1 et introduisez-les dans l'erlenmeyer.
- Ajoutez 5 gouttes d'indicateur coloré.
- Titrez par la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'au virage de l'indicateur.
- Notez le volume de la solution titrante ajouté.
- Recommencez le titrage du mélange 1 afin d'affiner votre mesure.
- Recommencez l'ensemble du mode opératoire pour les mélanges 2, 3 et 4.

#### Quelques conseils et informations

- Afin de préparer vos élèves au laboratoire, nous vous proposons les outils suivants :
  - ⇒ Animation illustrant l'utilisation d'une pipette jaugée <http://e-mediasciences.uclouvain.be/ressource/chimie/divers-c/multimedia/1563>
  - ⇒ Document et animation expliquant, en détails, le principe du dosage volumétrique : <http://e-mediasciences.uclouvain.be/ressource/chimie/laboratoire/documents-informatifs-illustratifs/1673>
- A nouveau, nous pensons qu'il n'est pas utile que les élèves titrent chacun des mélanges.

### 3. Résultats

Les résultats repris ci-dessous ont été obtenus en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium 1,15 mol/L et en ne rajoutant pas d'éthanol afin de porter au trait de jauge.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
$V_{\text{NaOH}}$ pour le 1 <sup>er</sup> titrage				
$V_{\text{NaOH}}$ pour le 2 <sup>ème</sup> titrage				
$V_{\text{NaOH}}$ moyen	9,9 mL	13,1 mL	17,2 mL	22,8 mL

#### 4. Ana-

#### lyse

Calculez le nombre de moles d'acide acétique restant au sein du mélange réactionnel une fois l'équilibre atteint. Pour rappel, voici l'équation de la réaction de titrage :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Mélange 1	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0099 \text{ L}) = 0,011 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,011 \text{ mol}$
Mélange 2	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0131 \text{ L}) = 0,015 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,015 \text{ mol}$
Mélange 3	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0172 \text{ L}) = 0,019 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,019 \text{ mol}$
Mélange 4	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0228 \text{ L}) = 0,026 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,026 \text{ mol}$

## DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE LA CONSANTE D'ÉQUILIBRE

Afin de calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification, nous devons établir le bilan suivant :



$n_i$ (mol)	.....	.....	.....	.....
$n_{\text{eq}}$ (mol)	.....	.....	.....	.....
$[\ ]$ (mol/L)	.....	.....	.....	.....

### 1. Détermination des nombres de moles initiaux

Nous devons déterminer le nombre de moles d'acide acétique et d'éthanol présents initialement dans les 5 mL de mélange réactionnel que nous avons titré. Evidemment, les nombres initiaux de moles d'ester et d'eau sont nuls.

		n dans volume total (50 mL) (mol)	n dans 5 mL (mol)
Mélange 1	Acide acétique	0,35	0,035
	Ethanol	0,51	0,051
Mélange 2	Acide acétique	0,40	0,040
	Ethanol	0,46	0,046
Mélange 3	Acide acétique	0,45	0,045
	Ethanol	0,40	0,040
Mélange 4	Acide acétique	0,50	0,050
	Ethanol	0,35	0,035

Détail du calcul pour le nombre de moles d'acide acétique dans le mélange 1.

Acide acétique

$$V = (20 \text{ mL}) \cdot (99,5 \%) = 19,9 \text{ mL}$$

$$m = (19,9 \text{ mL}) \cdot (1,05 \text{ g/mL}) = 20,89 \text{ g}$$

$$n = (20,89 \text{ g}) / (60 \text{ g/mol}) = 0,35 \text{ mol}$$

Ethanol

$$V = (29,5 \text{ mL}) \cdot (99\%) = 29,2 \text{ mL}$$

$$m = (29,2 \text{ mL}) \cdot (0,79 \text{ g/mL}) = 23,1 \text{ g}$$

$$n = (23,1 \text{ g}) / (46 \text{ g/mol}) = 0,51 \text{ mol}$$

## 2. Détermination de la situation à l'équilibre

Nous avons déjà déterminé le nombre de moles d'acide acétique restant une fois l'équilibre atteint.

Mélange 1	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0099 \text{ L}) = 0,011 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,011 \text{ mol}$
Mélange 2	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0131 \text{ L}) = 0,015 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,015 \text{ mol}$
Mélange 3	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0172 \text{ L}) = 0,019 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,019 \text{ mol}$
Mélange 4	$n(\text{NaOH}) = (1,15 \text{ mol/L}) \cdot (0,0228 \text{ L}) = 0,026 \text{ mol}$	$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,026 \text{ mol}$

Nous pouvons donc établir les bilans suivants

⇒ Mélange 1

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
$n_i$ (mol)	0,035	0,051	0	0
$n_{\text{eq}}$ (mol)	0,011	0,027	0,023	0,023

⇒ Mélange 2

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
$n_i$ (mol)	0,040	0,046	0	0
$n_{\text{eq}}$ (mol)	0,015	0,021	0,025	0,025

⇒ Mélange 3

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
$n_i$ (mol)	0,045	0,040	0	0
$n_{\text{eq}}$ (mol)	0,019	0,015	0,025	0,025

⇒ Mélange 4

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
$n_i$ (mol)	0,050	0,035	0	0
$n_{\text{eq}}$ (mol)	0,026	0,011	0,024	0,024

## 3. Calcul de la constante d'équilibre

- ⇒ Mélange 1 :  $K_c = 0,023^2 / (0,011 \cdot 0,027) = 1,77$
- ⇒ Mélange 2 :  $K_c = 0,025^2 / (0,015 \cdot 0,021) = 2,01$
- ⇒ Mélange 3 :  $K_c = 0,025^2 / (0,019 \cdot 0,015) = 2,19$
- ⇒ Mélange 4 :  $K_c = 0,024^2 / (0,026 \cdot 0,011) = 2,02$

## Quelques outils supplémentaires

- Le site e-mediasciences (<http://e-mediasciences.uclouvain.be/>) regroupe des ressources en lien avec les programmes scolaires.
  - ⇒ Sur la page de l'Unité d'Acquis d'Apprentissage 7 (<http://e-mediasciences.uclouvain.be/ressource/chimie/les-equilibres-chimiques>), vous trouverez divers documents, animations, etc. vous donnant des idées afin de travailler la notion d'équilibre chimique avec vos élèves.
  - ⇒ Sur la page laboratoire (<http://e-mediasciences.uclouvain.be/ressource/chimie/laboratoire>) vous trouverez divers documents, animations, illustrations, etc. vous permettant de préparer au mieux vos séances de laboratoire.
- Le site enseignement.be (<http://www.enseignement.be/index.php?page=24222>) propose divers outils d'évaluation dont trois traitent de l'équilibre chimique.

## Bibliographie

- Université catholique de Louvain, Ecole de chimie. Mercredis de la chimie—contrôle d'une réaction d'estérification. 2015.
- Site internet Unisciel : <http://uel.unisciel.fr/>
- Site internet de l'INRS : <http://www.inrs.fr/risques/classification-etiquetage-produits-chimiques/ce-qu-il-faut-retenir.html>

## Analyse de risques

### • Avant (professeur)

Points clés	Sources de danger	Mesures de prévention préconisées
Préparation des solutions de KSCN, FeCl <sub>3</sub> (notez que la solution de FeCl <sub>3</sub> se prépare en milieu acide) et NaOH	Produits concentrés corrosifs	Travailler avec des gants de protection Etiqueter les substances
Organisation de la classe	Déplacements des élèves	Préparer la verrerie utile afin de limiter les déplacements des élèves











### • Pendant (professeur et élèves)






Points clés	Sources de danger	Mesures de prévention préconisées
Utilisation des diffé-		Vérifier le port de la blouse de laboratoire

### • Après (professeur et élèves)

Points clés	Sources de danger	Mesures de prévention préconisées
Nettoyage et rangement de la verrerie	Coupures si de la verrerie est cassée	Le professeur se charge de ramasser les débris.

• **Risques associés aux différents réactifs utilisés**

Réactif	Risque(s) (pictogramme)
Acétate d'éthyle	
Acide acétique	
Acide sulfurique concentré	
Chlorure de fer (III)	
Ethanol	 
Hydroxyde de sodium	
Phénolphtaléine	 
Thiocyanate de potassium	

Pictogramme	Légende
	Matière inflammable
	Corrosif
	Toxique
	Danger pour sensibilité cutanée, par inhalation, irritation des yeux, corrosion
	Risques mutagènes, respiratoires, cancérigènes ou pour la reproduction