

scienceinfuse

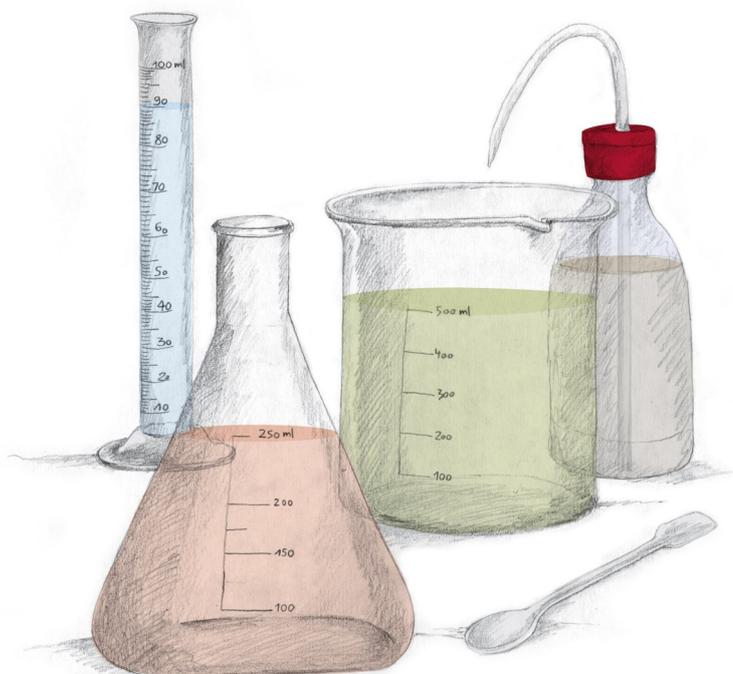
ANTENNE DE FORMATION ET DE PROMOTION DU SECTEUR SCIENCES & TECHNOLOGIES

CONGRÈS DES
SCIENCES
PROFESSEUR



CHIMIE

Equilibre chimique



Illustrations : www.afd.be

UCL

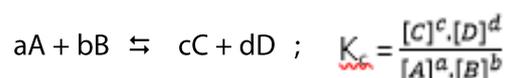
Scienceinfuse • Antenne de formation et de promotion du secteur sciences & technologies
rue des Wallons 72 L6.02.01 • 1348 Louvain-la-Neuve

Rappels théoriques

Certaines réactions chimiques, dites incomplètes, aboutissent à un état d'équilibre dynamique. Dans ce cas, une fois l'équilibre atteint, les réactions directes (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.

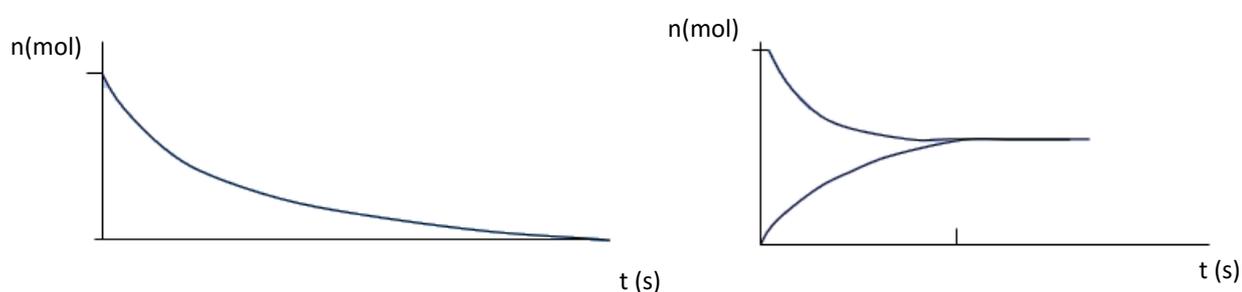


Figure 1—Représentation graphique de l'évolution du nombre de moles au cours du temps dans le cas d'une réaction complète (gauche) et d'une réaction équilibrée (droite).

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 :
- Couleur de la solution de chlorure de fer (III) :
- Couleur de la solution obtenue en mélangeant les solutions de thiocyanate de potassium et de chlorure de fer (III) :

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

.....

.....

.....



- Couleur de la solution obtenue en mélangeant les solutions de thiocyanate de potassium et de chlorure de fer (III) :

- Couleur obtenue lors de l'ajout de thiocyanate de potassium au mélange :

- Couleur obtenue lors de l'ajout de thiocyanate de chlorure de fer (III) :

⇒ Que pouvez-vous conclure à partir des changements de couleur ?

.....
.....
.....

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).

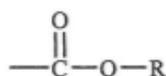
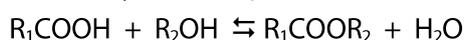


Figure 1—Groupement fonctionnel des esters

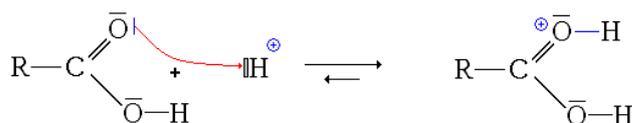
La synthèse d'un ester, appelée réaction d'estérification, s'effectue à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool (en présence d'un catalyseur), les produits obtenus sont un ester et de l'eau.



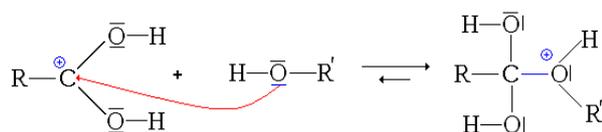
Cette réaction d'estérification est incomplète et relativement lente (l'équilibre s'établit après environ 3H00) et nécessite l'utilisation d'un catalyseur (H_2SO_4).

Vous trouverez ci-dessous le détail du mécanisme réactionnel.

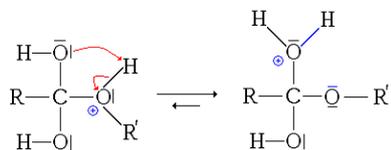
⇒ La première étape est **la protonation du groupement fonctionnel de l'acide carboxylique**.



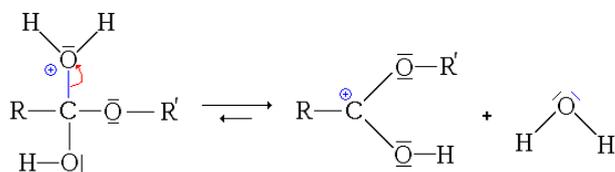
⇒ La deuxième étape est **l'attaque nucléophile** de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné.



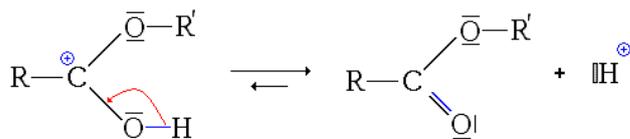
⇒ La troisième étape est le transfert du proton (H^+) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (**réaction acide-base interne**).



⇒ 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.

- *Ecrivez l'équation de la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol.*

.....

- *Ecrivez l'expression mathématique de la constante de la réaction d'intérêt.*

.....

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.

- *Ecrivez l'équation de titrage.*

.....

Remarques

- La réaction d'estérification est une réaction incomplète alors que la réaction de titrage est une réaction complète.
- 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.

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

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).
- 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/multimedia/1573>

3. Mode opératoire

- Chaque groupe d'élèves va réaliser un seul des 4 mélanges réactionnels. Veuillez mentionner ci-dessous le mélange que vous réalisez :
- 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'erenmeyer les volumes d'acide acétique, d'éthanol et d'acide sulfurique mentionnés précédemment.
- Bouchez l'erenmeyer 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.

DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS À L'ÉQUILIBRE D'ACIDE ACÉTIQUE

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 réactionnel, 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.

Conseils et informations

- Afin de vous préparer au laboratoire, vous pouvez consulter les pages suivantes :
 - ⇒ 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>

3. Résultats

- Concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (donnée) :
- Volume d'hydroxyde de sodium utilisé pour le titrage :
 - ⇒ V_{NaOH} utilisé pour le 1^{er} titrage :
 - ⇒ V_{NaOH} utilisé pour le 1^{er} titrage :
 - ⇒ V_{NaOH} moyen :

4. Analyse

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

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 _{eq} (mol)
[] (mol/L)

1. Détermination des nombres de moles initiaux

- Calculez le nombre de moles d'acide acétique et d'éthanol présents initialement. Détaillez votre calcul.

		n dans volume total (50 mL) (mol)	n dans 5 mL (mol)
Mélange	Acide acétique		
	Ethanol		

2. Détermination de la situation à l'équilibre

- Maintenant que vous connaissez les nombres de moles initiaux et le nombre de mole d'acide acétique à l'équilibre, vous pouvez établir le bilant suivant.



n _i (mol)
n _{eq} (mol)
[] (mol/L)

3. Calcul de la constante d'équilibre

- Calculez la valeur de la constante d'équilibre.

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 ₃ 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 différentes solutions		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	
Phénolphaléine	 
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