

MC 6 : Position de l'équilibre chimique et facteurs d'influence

Montage présenté par Thomas Georges le 18 mai 2022

Correcteur : Christelle Vigreux (vatrychristelle@hotmail.com)

Double Correcteur : Guillaume Landaburu

Le plan proposé est le suivant :

I-Manipulation imposée : CMC du SDS (Fosset)

II-Equilibre perturbé par le changement de température (Evolution de la fem d'une pile en fonction de T - Brénon-Audat)

III-Equilibre perturbé par l'ajout ou la suppression d'un réactif (Diagramme E-pH du fer - Cachau Redox et JFLM Barbe)

1. Remarques générales

Les points positifs du montage :

- Bonne réactivité face aux questions posées et bonne culture générale. En particulier Thomas n'hésite pas à terminer les calculs et les exploitations en direct devant le jury.
- Débit de parole fluide, commentaires nombreux .
- L'intérêt pédagogique de chaque manipulation est souligné.
- Une bonne gestion du temps (la dernière manipulation est abordée à 57 min ce qui est correct).

Les points à améliorer :

- Faire un point théorique dès l'introduction pour « planter le décor » (voir ci-après) et notamment définir ce qu'on entend par « Position de l'équilibre ». On pourra dans ce cadre mentionner également les applications industrielles.
- Ensuite, pour chaque manipulation, commencer par présenter l'équilibre chimique étudié.
- Revoir le choix des manipulations (voir ci-après) notamment pour proposer plus de diversité au niveau des phases de manipulation.
- Proposer un calcul d'incertitude (cela pouvait être fait par exemple sur la manipulation imposée : préparation d'une solution par dissolution).
- Noter sur les fiches les valeurs attendues.

2. Introduction

Il peut être intéressant de contextualiser l'introduction vis-à-vis de problématiques industrielles. Ensuite, au cours du montage, on pourra souligner l'intérêt pédagogique de chaque manipulation comme l'a fait Thomas.

On définira dans un premier temps la constante d'équilibre K° (à partir des activités), puis ce qu'on entend par « **position de l'équilibre chimique** ». On peut définir cette position comme la composition du système chimique à l'équilibre. En effet, dans ce cas il existe plusieurs leviers permettant de changer cette position : la température bien sûr, mais aussi les concentrations et les coefficients d'activité (par l'intermédiaire de la force ionique par exemple). Si on choisit de définir la position de l'équilibre chimique comme le quotient réactionnel à l'équilibre, alors on se limite au facteur température ce qui est assez limitant vis-à-vis du choix des manipulations.

Il me paraît également important de définir dès l'introduction :

- **La relation entre K° et ΔrG°** , ainsi que la relation entre ΔrG , ΔrG° et Q . Ainsi il apparaîtra évident que lorsque l'on détermine ΔrG ou ΔrG° , on peut remonter facilement à K° et donc à la position de l'équilibre.
- **L'état standard**

On pourra également mentionner que P peut être un facteur d'équilibre, mais qu'il ne sera pas étudié ici.

3. Détermination de la cmc du SDS

Il s'agit ici de la manipulation imposée. Thomas a présenté une dissolution, une chute de burette avec mesures conductimétriques et une exploitation avec Regressi.

Axes d'améliorations :

- Dessiner la formule du tensioactif sur feuille et dessiner également une micelle
- Tracer les deux droites sur un même graphique de façon à ce que la rupture de pente (et donc la cmc) soit visible

Il était possible de tenter un rapprochement avec le titre du montage en présentant l'équilibre de formation des micelles à partir de molécules de tensioactif libres, tout en soulignant qu'il s'agissait plutôt d'un équilibre physique ici, s'apparentant même à un changement de phase (dans le traitement thermodynamique de tels équilibres, il est souvent considéré que les micelles forment une phase à part d'activité égale à 1).

Toujours pour faire le lien avec le titre du montage il était possible de discuter de l'effet de la température sur un tel équilibre :

- Il faut être au-dessus d'une certaine température pour que les micelles existent (température de Krafft, Atkins p. 685)
- La cmc va augmenter ou diminuer en fonction du caractère endothermique ou exothermique de la transformation (avec des micelles non ioniques en général la cmc augmente avec la température, avec des micelles ioniques ça dépend).

Il faut s'attendre à des questions sur les différents types de tensioactifs (et pouvoir donner des exemples), sur les différents types de micelles (voir également le Atkins) et sur les autres méthodes de détermination de la cmc (notamment DSC et mesures de tension de surface). Il faut également connaître les applications des tensioactifs et donner des exemples (détergence, chromatographie, encapsulation, cristaux liquides...).

4. Influence de la température sur la fem d'une pile

Thomas présente la pile, prend des mesures de E et réalise une exploitation avec Regressi.

La manipulation est intéressante mais attention ici on n'est pas à l'équilibre chimique. On a donc accès à ΔrG (via E) mais pas directement à ΔrG° . Il est néanmoins possible de remonter à ΔrG° et donc à K° pour faire le lien avec le titre du montage qui porte sur l'état d'équilibre.

Axes d'améliorations :

- Noter sur la fiche les valeurs attendues pour les grandeurs thermodynamiques

Il faut s'attendre à des questions sur la loi de Van't Hoff, les états standard, l'approximation d'Ellingham.

Cette manipulation peut être remplacée par la « détermination de l'enthalpie et de l'entropie standard associées à la dissolution du chlorure d'argent » (Porteu de Buchère p. 74). Cette manipulation permet d'accéder à la variation du produit de solubilité K_s en fonction de la température. Cette fois-ci, l'équilibre considéré est bien

atteint (il s'agit de l'équilibre de dissolution) ce qui en fait une manipulation plus facile à interpréter vis-à-vis du titre du montage. Les phases de manipulation sont similaires à celles présentées.

Il est aussi possible de remplacer cette manipulation par « l'étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité » qui permettra d'étudier deux paramètres à la fois. D'après la publication de l'actualité chimique l'effet de la concentration en sel sur $\ln(s)$ est significatif.

5. Diagramme potentiel-pH du fer

La manipulation était ici trop redondante au niveau des gestes (chute de burette, Régressi) et pas évidente à interpréter vis-à-vis du titre du montage.

Il aurait été plus pertinent de choisir une manipulation de chimie organique, afin de présenter d'autres techniques et d'autres gestes. Voici les suggestions faites :

- Synthèse de l'aspirine (avec modification des quantités de réactifs)
- Estérification avec/sans Dean-Stark (par exemple estérification de Fisher). Il faudra en effet prouver que la transformation sans Dean-Stark a atteint l'équilibre (CCM).

6. Autres suggestions

Il est aussi possible de présenter l'effet du solvant sur un équilibre de tautomérie céto-énolique (JD 12) avec une exploitation RMN qu'il conviendra de détailler.

Toujours sur l'effet du solvant il y a la solubilité de NaCl dans l'eau et l'éthanol (Daumarie p. 131). Il s'agit d'un dosage potentiométrique.

Il y a d'autres manipulations étudiant l'effet du solvant mais sur des équilibres de partage (donc plutôt des équilibres « physiques »). Si on choisit d'illustrer l'effet du solvant, il faudra préciser que le système chimique est modifié par le remplacement du solvant.

7. Conclusion

En conclusion, si cela n'a pas déjà été illustré, on pourra mentionner les applications industrielles, notamment en métallurgie.