

LC20 Titre : Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Présentée par : Théo Le Bret

Correcteur : Clément Guibert

Date : 14/11/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Leçon très expérimentale, difficile à considérer autrement que comme une leçon bilan selon moi, résumé expérimental de divers chapitres qui ont été vus plus tôt dans la scolarité (équilibres, acido-basicité, rédox...). Il semble éventuellement possible, durant cette leçon, de (re)démontrer le lien entre K° et $Q_{r,eq}$.

Par ailleurs, il est difficile de ne pas faire un plan catalogue des différentes expériences réalisées, en les triant par technique ou par type d'équilibre caractérisé. Il importe néanmoins d'essayer de garder en tête quels sont les objectifs pédagogiques qu'on s'est fixés pour cette leçon et d'essayer de lier les différentes parties avec des transitions aussi claires que possible.

Programme MPSI (identique en PTSI)

Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Transformation chimique

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.

Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.

Déterminer une constante d'équilibre.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées au lycée, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé n'était à mon avis pas assez clair, notamment dans l'intitulé des différentes parties et n'annonçait pas assez clairement la progression pédagogique envisagée permettant de distinguer les notions nouvelles de celles réinvesties dans le cadre de cette leçon.

Si le choix d'expériences avec une courbe de titrage et une pile est tout à fait adapté et quasi-incontournable au regard notamment du programme (*vide supra*), l'expérience préliminaire me paraît totalement inadaptée, tant dans la forme (expérience qualitative assez acrobatique, délicate à mettre en place en introduction de montage, quand le stress est à son comble) que dans le contenu : on n'y voit pas d'équilibre et la confusion cinétique/thermodynamique peut s'y faire facilement.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il est utile de pouvoir évaluer avec justesse l'effet de la température sur les grandeurs mesurées dans cette leçon.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : comparaison volumétrique des réactions de HCl et de l'acide éthanóïque avec le zinc.

Comme écrit plus haut, si cette expérience est effectivement très visuelle et peut constituer de ce point de vue une expérience d'introduction intéressante, le fait qu'elle ne soit pas à l'équilibre (tant chimiquement que physiquement !) la rend à mon avis inadaptée pour cette leçon.

Expérience 2 : utilisation d'une courbe de titrage pour déterminer la constante d'équilibre de l'acide éthanóïque.

Expérience très classique, notamment pour ce montage, et tout à fait appropriée. Attention cependant à bien calibrer ce que vous voulez y montrer comme geste technique. Par ailleurs, ajouter un ou deux points sur une courbe de titrage laissera peut-être le jury sur sa faim, sauf si vous avez prévu de vous servir explicitement de ces points. Par ailleurs, dans la présentation de l'utilisation de cette expérience, il convient de bien expliquer que, l'équilibre étant établi tout au long du titrage, il est en théorie possible de déterminer le K_a en tout point, ce qui s'avère techniquement judicieux en particulier sur tout le plateau autour de la demi-équivalence.

N.B. : dans le cas de telles expériences pour des indicateurs colorés, le pK_a peut être déterminé à la fois par exploitation d'une courbe de titrage et par utilisation de spectres UV-visibles.

Expérience 3 : étude de la pile Daniell

Là encore, il s'agit d'une expérience simple et classique. Prenez garde néanmoins au fait qu'elle ne permet pas de montrer beaucoup de gestes expérimentaux. L'étude d'une pile de concentration peut être une alternative intéressante puisqu'elle permet *a priori* de montrer une dilution.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

À l'approche d'un mouvement syndical, un élève vous demande : « et vous, est-ce que vous faites grève ? ». Que répondez-vous ?

Extrait de : <https://www.snuipp.fr/actualites/posts/obligation-de-reserve-et>

Neutralité et liberté d'opinion

Le principe de laïcité et de neutralité du service public

Il impose aux enseignants, comme à tous les fonctionnaires dans l'exercice de leurs fonctions, de respecter une stricte neutralité, notamment en ce qui concerne leurs opinions politiques ou religieuses. En classe, en conseil d'école, en entretien avec des parents, un enseignant doit donc avoir des propos empreints de modération et respecter la neutralité qui est celle de l'État.

La liberté d'opinion des fonctionnaires

Elle est garantie par l'article 6 de la loi du 13 juillet 1983 dite « loi Le Pors » portant droits et obligations des fonctionnaires. Un enseignant a donc le droit, comme tout citoyen, d'exprimer son

opinion, de participer à une manifestation publique, de signer une pétition... Cependant, il ne peut pas engager l'Éducation nationale par sa prise de position en la liant à sa fonction.

Obligation de discrétion et devoir de réserve

L'obligation de discrétion

Comprenant le secret professionnel et la discrétion professionnelle, elle interdit aux agents de révéler des informations portées à leur connaissance par des usagers ou d'autres agents de l'état au cours de l'exercice des fonctions.

Le devoir de réserve

Il concerne particulièrement les fonctionnaires d'autorité que sont, dans l'Éducation nationale, les inspecteurs, les principaux ou proviseurs. Aucun enseignant du 1er degré n'est fonctionnaire d'autorité et à ce titre dispose d'un droit d'expression et d'opinion, même en période de réserve, à condition de respecter le principe de neutralité.

Le secret professionnel

Le secret professionnel est défini dans l'article 26 de la loi 83-634 : « *Les fonctionnaires sont tenus au secret professionnel dans le cadre des règles instituées dans le code pénal. Les fonctionnaires doivent faire preuve de discrétion professionnelle pour tous les faits, informations ou documents dont ils ont connaissance dans l'exercice ou à l'occasion de l'exercice de leurs fonctions. En dehors des cas expressément prévus par la réglementation en vigueur, notamment en matière de liberté d'accès aux documents administratifs, les fonctionnaires ne peuvent être déliés de cette obligation de discrétion professionnelle que par décision expresse de l'autorité dont ils dépendent.* »

Citoyen avant tout

Les enseignants dans l'exercice de leurs fonctions disposent donc bien, comme tout citoyen, du droit fondamental à la liberté d'expression, sous couvert du respect de leurs obligations de discrétion et de secret professionnel définies par les textes réglementaires. En dehors du service, les fonctionnaires ont le droit de participer aux élections et à la campagne qui les précède. Par exemple, un enseignant ne pourra pas dire : « En tant qu'enseignant ou directeur de l'école X, j'appelle à voter pour le candidat Y » car cela pourrait laisser entendre que l'Éducation nationale appelle à voter pour le candidat Y. Mais il peut tout à fait signer un appel à voter, se présenter à des élections, en précisant sa profession.

Extrait de : <http://anicetlepors.blog.lemonde.fr/2013/03/10/obligation-de-reserve/>

« Les fonctionnaires, citoyens de plein droit. Leur statut accorde la liberté d'opinion aux agents publics. Il ne leur impose pas d'obligation de réserve. »

« Deux hauts fonctionnaires viennent d'être sanctionnés de manière hypocrite en étant démis de leurs fonctions pour s'être exprimés en tant que citoyens sur certains aspects du fonctionnement du service public. Le premier, Yannick Blanc, directeur de la police générale à Paris, pour une déclaration jugée inopportune sur l'opération de juillet 2006 de régularisation des parents étrangers d'enfants scolarisés. Le second, Jean-François Percept pour des appréciations générales sur sa condition de fonctionnaire

La question n'est pas ici de porter un jugement sur le fond de ces déclarations, mais de savoir si ces deux fonctionnaires, et plus généralement le fonctionnaire, ont le droit d'émettre publiquement une opinion et jusqu'à quel point. De savoir si le fonctionnaire est un citoyen comme un autre. Pour avoir conduit l'élaboration du statut général des fonctionnaires entre 1981 et 1984, je crois pouvoir témoigner utilement sur le sens des dispositions en vigueur. C'est à tort que l'on évoque à ce propos

l'article 26 du statut général des fonctionnaires qui traite du secret professionnel et de la discrétion professionnelle. Les fonctionnaires sont tenus au secret professionnel, soit que les faits qu'ils apprennent dans l'exercice de leurs fonctions leur aient été confiés par des particuliers, soit que leur connaissance provienne de l'exercice d'activités auxquelles la loi, dans un intérêt général et d'ordre public, a imprimé le caractère confidentiel et secret. Les fonctionnaires doivent faire preuve de discrétion professionnelle pour tout ce dont ils ont connaissance dans l'exercice ou à l'occasion de l'exercice de leurs fonctions. Dans les deux cas considérés, ce n'est pas du tout de cela qu'il s'agit.

Même si ce n'est pas sans rapport, on ne saurait non plus se référer principalement à l'article 28 qui pose le principe hiérarchique dans les termes suivants : « *Tout fonctionnaire, quel que soit son rang dans la hiérarchie, est responsable des tâches qui lui sont confiées. Il doit se conformer aux instructions de son supérieur hiérarchique, sauf dans le cas où l'ordre donné est manifestement illégal et de nature à compromettre gravement un intérêt public.* » Le fonctionnaire garde donc une marge d'appréciation des ordres qu'il reçoit. On ne saurait sans méconnaître la loi contester au fonctionnaire cette liberté qui, avec la bonne exécution des tâches qui lui sont confiées, participe de sa responsabilité propre. Mais les deux cas évoqués relèvent d'autant moins de cette règle que le premier a fait ses déclarations alors que son supérieur hiérarchique, le préfet de police, était parfaitement informé, et que le second n'évoquait aucunement ses propres activités.

Reste donc le principe posé dès l'article 6 de la loi du 13 juillet 1983, qui s'exprime de manière on ne peut plus simple : « *La liberté d'opinion est garantie aux fonctionnaires.* » La première conséquence est d'entraîner un autre principe : celui de non-discrimination des fonctionnaires ; toute discrimination entre les fonctionnaires fondée sur leurs opinions politiques, religieuses ou philosophiques, sur leur état de santé, leur handicap, leur orientation sexuelle, leur origine ou leur appartenance ethnique est interdite.

La deuxième conséquence est de permettre au fonctionnaire de penser librement, principe posé dès l'article 10 de la Déclaration des droits de l'homme et du citoyen de 1789 qui vaut pour les fonctionnaires comme pour tout citoyen : « *Nul ne doit être inquiété pour ses opinions, même religieuses, pourvu que leur manifestation ne trouble pas l'ordre public établi par la loi.* »

Ce principe a été repris dans la loi de 1983 et un large débat s'est ouvert aussi bien avec les organisations syndicales qu'au Parlement sur la portée et les limites de la liberté d'opinion qu'il convenait éventuellement de faire figurer dans le statut lui-même, sous la forme, d'une part, de la liberté d'expression et, d'autre part, de l'obligation de réserve. J'ai rejeté à l'Assemblée nationale le 3 mai 1983 un amendement tendant à l'inscription de l'obligation de réserve dans la loi en observant que cette dernière « *est une construction jurisprudentielle extrêmement complexe qui fait dépendre la nature et l'étendue de l'obligation de réserve de divers critères dont le plus important est la place du fonctionnaire dans la hiérarchie* » et qu'il revenait au juge administratif d'apprécier au cas par cas. Ainsi, l'obligation de réserve ne figure pas dans le statut général et, à ma connaissance, dans aucun statut particulier de fonctionnaire, sinon celui des membres du Conseil d'Etat qui invite chaque membre à « *la réserve que lui imposent ses fonctions* ».

En définitive, la question est plus politique que juridique et dépend de la réponse à la question simple : le fonctionnaire est-il un citoyen comme un autre ? Dans notre construction sociale, est-il un sujet ou un citoyen ? Dans les années 1950, Michel Debré donnait sa définition : « Le fonctionnaire est un homme de silence, il sert, il travaille et il se tait », c'était la conception du fonctionnaire-sujet. Nous avons choisi en 1983 la conception du fonctionnaire-citoyen en lui reconnaissant, en raison même de sa vocation à servir l'intérêt général et de la responsabilité qui lui incombe à ce titre, la plénitude des droits du citoyen.

C'est cette conception qui est en cause dans les mesures d'intimidation précédemment évoquées prises au plus haut niveau de l'Etat, préliminaires d'une vaste entreprise de démolition du statut

général des fonctionnaires programmée pour 2008. Il est grand temps que s'élève la voix des esprits vigiles.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Alternative au titrage du diiode partagé entre deux phases (autre expérience classique) : constante d'équilibre d'une estérification (JFLM p. 82).

Mesure du pKa du BBT (Cachau p. 136).

Mesure du pKs de PbSO_4 par conductimétrie (Fosset p. 104).

Mesure de pKs par pile de concentration (Brénon, p. 129).

LC 20 Titre : Détermination de constantes d'équilibre

Présentée par : Martin BOUILLARD

Correcteur : Nicolas DEBONS

Date : 24/04/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Leçon très expérimentale, leçon bilan comme l'a déjà écrit un précédent correcteur. Il s'agit de faire du lien entre diverses notions développées dans des chapitres précédents, que ce soit en 1^{re} année ou au lycée (équilibres, acido-basicité, rédox...). Il est possible durant cette leçon de (re)démontrer le lien entre K° et Q_r, eq , si cela n'est pas chronophage.

Par ailleurs, il est difficile de ne pas faire un plan catalogue des différentes expériences réalisées, en les triant par technique ou par type d'équilibre caractérisé. Il importe néanmoins d'essayer de garder en tête quels sont les **objectifs pédagogiques** qu'on s'est fixés pour cette leçon et d'essayer de **lier** les différentes parties avec des transitions aussi claires que possible. On peut par exemple s'employer à rapprocher des formules qui jusqu'ici n'avaient pas de lien dans la tête des élèves avec celles de Nernst et Henderson (on le fait très bien en physique avec des formules équivalentes en électricité et en mécanique, les élèves sont donc familiers de ce genre de raisonnement).

Une **contextualisation historique** est attendue également : de quand date telle ou telle formule ? Pourquoi a-t-on développé toutes ces méthodes de détermination de constantes d'équilibre ? Pourquoi au XIX^{ème} siècle ? Quels enjeux industriels précis ? Je vous conseille d'avoir bien préparé un **exemple particulier**, par exemple la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch.

Ce sont les compétences expérimentales, la pédagogie dans la construction de la leçon pour en contrer l'effet catalogue, ainsi que la maîtrise scientifique démontrée (formules impeccables, pas de « delta r g zéro » mais « enthalpie libre standard de réaction ») qui feront la différence ici.

Programme MPSI (identique en PTSI)

Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Transformation chimique

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.

Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.

Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Déterminer une constante d'équilibre.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées au lycée, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan de la leçon proposée ici au niveau CPGE 2^{ème} année est le suivant :

I – Expression de la constante d'équilibre. (5')

II – Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction.

III – Détermination de K par dosage. 1) Méthodes destructives. 2) Méthodes non-destructives.

IV – Variation de la température.

Le plan proposé consiste à redémontrer dans un premier **court** temps l'expression de la constante d'équilibre K, pour ensuite procéder à diverses méthodes expérimentales permettant de remonter à K. Laisser le minimum de place pour la théorie au profit de l'expérience est une très bonne idée pour cette leçon. Cependant, l'intitulé des titres n'est pas optimal à mes yeux. Peut-être est-ce dû à l'exploitation discutable de l'expérience sur l'acide benzoïque. Cette dernière est en effet pourvoyeuse de nombreuses informations, que ce soit la détermination du K_a par la relation de Henderson lors du titrage, ou celle du K_s de l'acide benzoïque *via* la relation de van't Hoff. **Au vu du titre de la leçon**, je renommerais les parties dans ce sens (après le II où il s'agit de détermination indirecte de K *via* $\Delta_r G^\circ$, parler plutôt en III de déterminations directes de constantes d'équilibre (d'acidité ou de solubilité)) plutôt qu'à propos de méthodes destructives ou non : ce n'est pas une leçon sur les dosages.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

La leçon a débuté sur la phrase suivante : « La détermination de constantes d'équilibre est utile pour savoir si une réaction va se faire ou non ». C'est inexact. Cette détermination permet de caractériser un équilibre de manière thermodynamique mais aucune information d'ordre cinétique n'en est retirée. Attention donc à l'introduction de cette leçon, *i.e.* à la première impression que vous offrez au jury, qui doit être irréprochable.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Il ne s'agit pas d'accumuler un maximum de méthodes de dosage dans cette leçon, mais plutôt de faire du lien entre les méthodes. Si une expérience permet de développer plusieurs méthodes de dosage, alors elle est à privilégier aux dépens d'une autre expérience peu motivée.

Expérience 1 : Etude de la pile Daniell (Mesplède p. 145).

Comme il s'agit d'une expérience simple et classique, elle a tout à fait sa place en tant que première expérience, qui plus est pour illustrer la détermination de K dans le cas d'une réaction redox. Prenez garde néanmoins au fait qu'elle ne permet pas de montrer beaucoup de gestes expérimentaux. L'étude d'une pile de concentration peut être une alternative intéressante puisqu'elle permet *a priori* de montrer une dilution.

Expérience 2 : Utilisation d'une courbe de dosage pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque (CPE Fosset p. 106).

Expérience tout à fait pertinente. Après discussion collective, il vaut mieux procéder au dosage pH-métrique en amont afin d'avoir une courbe complète permettant de remonter au pK_a avec la valeur du pH à la demi-équivalence. Devant le jury, faire le dosage colorimétrique semble plus indiqué car moins chronophage. Attention : un dosage s'accompagne **obligatoirement** d'une

discussion sur les incertitudes. Cela peut être particulièrement intéressant ici en comparant les deux valeurs de K_a obtenues suivant les deux méthodes.

N.B. : dans le cas de telles expériences pour des indicateurs colorés, le pK_a peut être déterminé à la fois par exploitation d'une courbe de titrage et par utilisation de spectres UV-visibles.

Expérience 3 : Utilisation d'une courbe de dosage pour déterminer la constante de solubilité de l'iodure de plomb (Cachau redox p. 250).

Cette expérience, qui consiste à mesurer la constante de solubilité de l'iodure de plomb par conductimétrie me semble un peu limitée, d'autant plus si l'on mesure celle de l'acide benzoïque dans l'expérience suivante. Je conseille, au vu de la richesse du plan de cette leçon, de la supprimer au profit d'une discussion sur les incertitudes dans la partie précédente, et de la réalisation d'un dosage colorimétrique après celui fait en préparation de type pH-métrie.

Concernant les expériences, la manière la plus efficace et élégante de manière générale de choisir des expériences est de pouvoir en exploiter beaucoup d'informations. C'est le cas de l'expérience à propos de l'acide benzoïque, mais pas pour celle-ci, qui met en jeu un produit toxique du fait du plomb, et qui est peu motivée ici, si ce n'est dans l'utilisation de la conductimétrie...

Expérience 4 : Utilisation de la variation de la solubilité de l'acide benzoïque avec la température pour en déterminer le produit de solubilité (CPE Fosset p. 106).

Expérience une nouvelle fois tout à fait pertinente. Peut-être, si l'on souhaite faire un dosage pour cette étape, et en complément du commentaire ci-dessus, qu'un type de dosage peut être montré pour l'expérience 2 (colorimétrique), et que celui pH-métrie peut être privilégié ici (en préparation pour avoir le temps de finir sans se presser). À voir, en tout cas exploiter la richesse de cette manip est une excellente idée.

Je vous conseille l'utilisation d'un bécher thermostaté plutôt qu'un bain-marie (sauf pour la mesure à 0°C) pour les prélèvements à température donnée.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Nous vivons actuellement une période qui a une probabilité non nulle de se répéter dans un avenir proche. Une des valeurs phares de la République est la fraternité. Par quels biais l'illustrer en période de confinement et en période de déconfinement ?

Il s'agit d'une question ouverte afin de faire naître une réflexion sur la nouvelle place du professeur dans cette période d'entre-deux qui se dessine et qui risque d'être vouée à perdurer. Comment faire cours à une partie de la classe chez elle, et une autre partie présente ? Outre les difficultés logistiques, dans le cadre de cette question, je pense qu'il faut aborder la question de la cohésion sociale attendue par l'école vue en tant qu'institution. Les élèves qui seront présents en classe faute de moyens de suivre l'avancée du programme de chez eux présenteront du retard. L'Ecole étant également vectrice d'égalité, comment y adjoindre la fraternité ? Faut-il que le professeur s'efface derrière l'entraide entre les élèves présents virtuellement et ceux présents physiquement afin qu'ils ne se sentent pas désocialisés ? Ne faudrait-il pas repenser le format de cours magistral usuellement mis en place au lycée ? Comment ne pas exclure ceux absents physiquement ? Comment ne pas stigmatiser ceux présents ? Comment aider ces derniers à rattraper leur retard ? Que peut-on imaginer comme format d'enseignement d'habitude impossible à mettre en place ? Faut-il privilégier la classe inversée pour ne pas discriminer ceux qui seraient peu présents physiquement ? Ne faut-il pas repenser les expériences de sciences

physiques vers des expériences écologiques réalisables chez soi ? etc etc etc. Beaucoup de questions sur lesquelles je vous engage à réfléchir pour avoir des idées originales à proposer le jour J ainsi qu'avec vos futur.e.s collègues !

Enfin, je vous rappelle qu'il s'agit de la **dernière impression** que vous allez laisser sur le jury lors de cet entretien d'embauche, donc prenez bien le temps d'y réfléchir entre deux rédactions de plan pour laisser la meilleure dernière impression possible 😊

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Cf Biblio de comptes rendus précédents.