

TP7. Évolution et équilibre chimique; déplacement d'équilibre

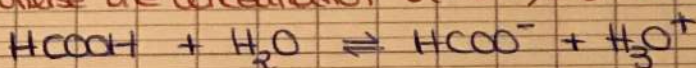
1) Équilibre et constante d'équilibre

1.1. Mise en évidence et détermination du K_a du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$

But: mesurer K_a mais aussi mettre en évidence que K_a ne dépend pas de la concentration initiale choisie. Pour contre α (taux d'avancement) en dépend.

- Établir la conductivité. On peut l'établir à l'aide de deux solutions étalon. Il faut choisir celle qui correspond le mieux. Pour la choisir, on peut mesurer avec le conductimètre (pas étaloné) la conductance de la solution pour avoir un ordre de grandeur et enfin choisir la solution étalon qui correspond le mieux.
- on mesure la conductance de la solution mais il faut thermostatiser! à 25 °C pour pouvoir utiliser les λ à 25 °C grâce à la loi de Kohlrausch.

on utilise une concentration $c(\text{HCOOH}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.



EI n_0

EF $n_0 - x$

x

x

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Grâce à la valeur trouvée de σ on peut trouver x et après K_a .

$\sigma_{\text{exp}} = 387 \mu\text{S/cm}$. il faut enlever $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$!! $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 33 \mu\text{S/cm}$.

$$\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \lambda(\text{HCO}_2^-) \cdot x + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot x$$

on obtient $x = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$\lambda(\text{HCO}_2^-) = 5,42 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}$$

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2/\text{mol}$$

⚠ Attention aux unités !!

on obtient $K_a = 1,85 \cdot 10^{-4}$.

$$\text{et } \alpha = \frac{x}{x_{\text{max}}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,174$$

si on fait la même chose avec une concentration plus grande, on obtient K_a du même ordre et α plus faible.

La dilution augmente la dissociation.

3) Déplacement d'équilibres

3.1 Thermochimie

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire :

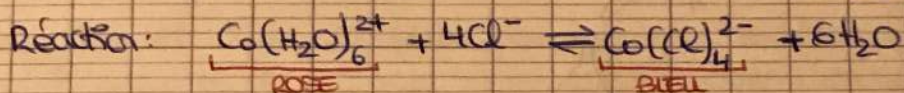
- 10 mL d'eau
- 40 mL d'acétone
- 1,19 g. de chlorure de cobalt(II) hexahydraté (5 mmol). $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

On peut faire 2 témoins :

- On met du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau dans un tube à essais. Formation du $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ROSE
- On met du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétone dans un tube à essais. Formation du CoCl_4^{2-} BLEU

On met la solution dans 3 tubes à essais :

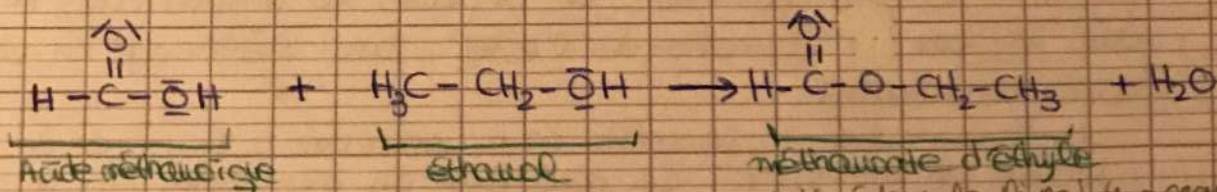
- 1 dans un bain de glace. ROSE
- 1 dans un bain d'eau chaude. BLEUE
- 1 à l'ambiante. VIOLETTE



On voit que quand la température augmente, on observe du bleu, ce qui, selon la loi de Van't Hoff, veut dire que la réaction va dans le sens 1 et qu'elle est endothermique.

Quand on refroidit on voit du rose.

3.3. Influence de l'élimination d'un produit : Synthèse de l'acétate du Rhum (méthanoate d'éthyle). Terminale S-2S Hachette ed 2012 p 142.



pas de 250 mL comme indiqué dans le livre ! trop grand.

On prend un ballon de 50 mL, on verse 9,6 mL d'acide méthanoïque, 15 mL d'éthanol et qq gouttes de acide sulfurique concentré. Grains de pierre ponce !
Esp. 2^{de} dans les conditions stœchiométriques, après

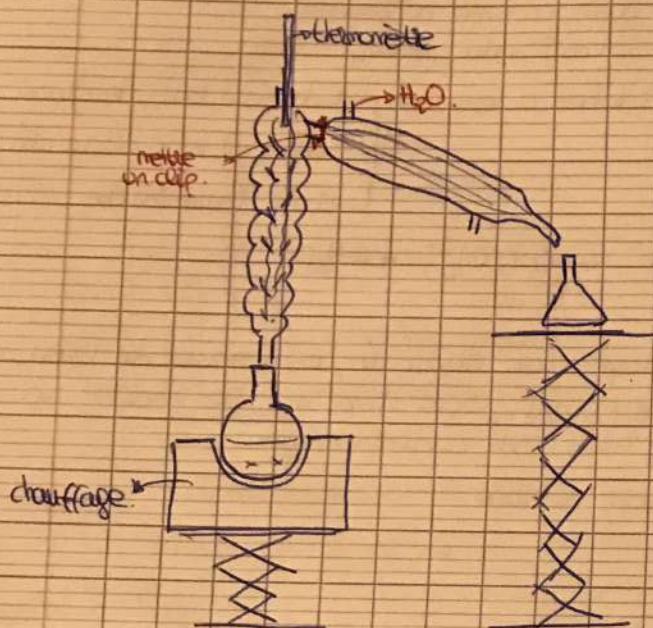
Au lieu de mesurer les volumes indiqués, on a préféré peser car on peut être plus précis grâce à la balance. Calcul de masse fait après.

	Acide méthanoïque	Éthanol	Méthanoate d'éthyle	Eau
masse molaire (g/mol)	46	46	74	18
masse vol (g/ml)	1,22	0,79	0,91	1
Teb.	101	78	54	100

Les masses à introduire sont:

$$m_{\text{ac meth}} = \rho_{\text{ac}} \cdot V_{\text{ac}} = 1,22 \times 9,7 = 11,83 \text{ g}$$

$$m_{\text{eth}} = \rho_{\text{eth}} \cdot V_{\text{eth}} = 0,79 \times 15 = 11,85 \text{ g}$$



- * Il faut engraisser les joints!
- * L'élevateur doit permettre d'augmenter le chauffage!
- * On peut utiliser du papier absorbant pour thermostatiser la colonne.

OJO! si on a abîmé la pierre ponce, on ne peut pas la rajouter après avoir commencé à chauffer car il peut avoir des projections et être dangereux!

La température ne doit pas excéder 55°C.

Dans le ballon on a de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et du méthanoate d'éthyle. Le plus volatil c'est l'ester et l'effet d'entraineur un des produits va nous permettre de déplacer la réaction dans le sens 1 donc dans le sens de formation de l'ester. Dans l'ensemble on va récupérer l'ester.

Expérimentalement:

La température à laquelle on a commencé à récupérer de l'ester était de l'ordre de 45-50°C. Ça peut être dû aux pertes car la saffle est froide et l'indicateur thermomètre.

Le thermomètre mesure aussi les pertes de chaleur.

Calcul du volume d'acide méthanoïque par être dans les conditions stœchiométriques:

$$n_{\text{eth}} = \frac{m_{\text{eth}}}{M_{\text{eth}}} = \frac{\rho_{\text{eth}} V_{\text{eth}}}{M_{\text{eth}}} = 0,25 \text{ mol}$$

$$n_{\text{eth}} = n_{\text{ac meth}} = n_0$$

$$n_{\text{eth}} = n_{\text{ac meth}} = \frac{\rho \cdot V}{M} \Rightarrow V = 9,7 \text{ ml}$$

On peut calculer théoriquement le volume d'ester à obtenir par avec une idée approchée de grand il faut acheter ou surveiller plus la manip.

$$V_{\text{attendu}} = \frac{n_0 \cdot M}{\rho} = \frac{0,25 \times 74}{0,91} = 20,32 \text{ mL}$$

Pour gagner en précision, on pèse le produit obtenu.

$$m_{\text{ep}} = \underset{\text{bâche @ sol}}{32,78} - \underset{\text{bâche}}{17,10} = 15,08 \text{ g}$$

rendement: $\boxed{\eta = \frac{m_{\text{obt}}}{m_{\text{théor}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théor}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{24 \times 0,25} = \frac{15,08}{28,5} = 81,5 \%}$

On veut être à ^{condition} ~~coeff~~ stœch. car on connaît le rendement d'une estérification:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{alcool primaire: } 67 \% \\ \text{alcool secondaire: } 60 \% \\ \text{alcool tertiaire: } 5 \% \end{array} \right.$$

On a alors augmenté le rendement de la réaction mais attention, on obtient pas 100% car:

- le mélange eau/ester (méth. d'éthyle) possède un azeotrope à 5% d'eau.

Pour enlever l'eau on peut par exemple sécher avec du CaH_2 et puis caractériser et voir si ce qu'on a obtenu est bien du méth. d'éthyle on peut mesurer l'indice de réfraction. mais ∇

Calculer l'indice de réfraction est intéressant car si les espèces présentes dans le milieu ont des indices de réfraction très différents. (Isabelle nous a dit que ce n'est pas le cas).

On a trouvé l'indice de réfraction avec le réfractomètre:

$$\boxed{n_{\text{ep}} = 1,361}$$

$$\boxed{n_{\text{att}} = 1,3723}$$

Rq. Pourquoi on met de l'acide sulfurique concentré? Catalyseur. Il protège l'acide carboxylique pour l'activer.

