

Titre : Transformation chimique

Elément imposé : déterminer une constante d'équilibre

Niveau et objectifs : (2min)

Niveau MPSI, première année de classe préparatoire, le premier chapitre de l'année pour donner les bases du traitement d'une réaction chimique et de la description d'un système chimique siège d'une réaction chimique à différents temps.

Prérequis:

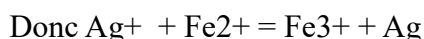
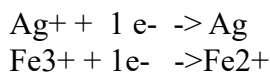
Premier chapitre de l'année donc peu de prérequis de MPSI mais quand même la définition de ce qu'est un corps pur, un corps composé, une phase, les différents états de la matière, une pression partielle et une fraction molaire dans un mélange de GP, et surtout, ils ont déjà vu les différentes définitions de l'activité en fonction de l'état d'un corps et selon sa situation (corps pur ou mélange). On suppose aussi qu'ils ont suivi la spécialité physique-chimie en terminale et qu'ils connaissent les bases de la chimie (notamment la définition du $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ vu au lycée), donc ce chapitre est un chapitre où on introduit peu de nouveaux concepts mais où on approfondit des concepts survolés en terminale (constante d'équilibre, quotient réactionnel).

Introduction : (3 min)

Définition d'une transformation chimique: Une transformation chimique s'accompagne d'une modification des quantités de matière de tout ou partie des constituants physico-chimiques du système dont certains, appelés réactifs, sont consommés et d'autres, appelés produits, sont formés. A l'occasion d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

Expérience n°1: Le fer et les ions argent p178 du livre de terminale physique chimie spécialité Hatier (faire le mélange M4 pour être en proportion stoechiométrique).

Attention modification de ce qui était prévu lors de la préparation !!!!! Car l'activité du livre n'est pas pratique pour mettre en évidence l'apparition de Fe^{3+} car la solution contenant du Fe^{2+} réagit aussi un peu avec le thiocyanate de potassium (car traces de Fe^{3+} dedans quoi qu'on fasse) !!!!! Donc on a remplacé le thiocyanate de potassium par de la soude à 1 mol/L. Elle forme un précipité blanc qui noircit à la lumière avec les ions Ag^+ , donne une couleur verdâtre avec Fe^{2+} et une couleur marron/noire avec les Fe^{3+} .



But: montrer qu'on ne réagit pas au thiocyanate de potassium avant mélange mais qu'on réagit après donc il y a eu formation d'une nouvelle espèce (Fe^{3+}). On compare tout ça avec des tubes tests.

A faire :

Tube ref 1: Eau

Tube 1 : Sel de Mohr (seul) à 0,1 mol/L (*2)

Tube ref 2: Eau

Tube 2 : Solution de nitrate d'argent (seul) à 0,1 mol/L (*2)

Tube ref 3: Eau

Tube 3: Mélange de 5 mL de Sel de Mohr et de 5 mL de nitrate d'argent (*4)

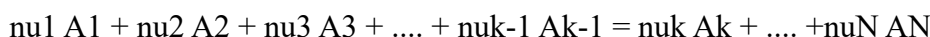
Ajout de thiocyanate de potassium dans les tubes ref 3, 1, 2 et 3 pour montrer qu'on a une nouvelle espèce qui est apparue lors du mélange.

I – Transformation chimique

1) Equation de réaction(4min)

Une réaction chimique peut être modélisée par une ou plusieurs équation de réaction. En effet, l'équation chimique permet de rendre compte de l'évolution constatée à l'occasion de la transformation chimique (observation "finale").

Une réaction chimique prend la forme :

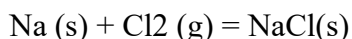


où les A_i sont les différentes espèces chimiques mise en jeu et ν_i les nombres stoechiométriques associés. A gauche, on a les réactifs et à droite les produits.

Cette équation peut être réécrite sous la forme plus générique $0 = \text{Somme}(\nu_i A_i)$ avec cette fois-ci des coefficients ν_i algébriques qui sont comptés positivement pour les produits et négativement pour les réactifs.

Par ailleurs, une équation de réaction doit être équilibrée, c'est-à-dire qu'on doit retrouver le même nombre de charges de chaque côté de l'équation et les mêmes atomes en même quantité. En outre, les états physiques des différents participants à la réaction sont indiqués entre parenthèse : les quatre états physiques les plus fréquemment rencontrés sont solide noté (s), liquide noté (l), gazeux noté (g) et aqueux (lorsqu'un soluté est en solution dans de l'eau) noté (aq).

Considérons l'exemple de la réaction du sodium et du dichlore pour former du sel. On fait réagir du sodium solide avec du dichlore gazeux pour former du sel solide.



On a autant de charge à droite qu'à gauche donc cette information ne nous apprend rien. En revanche, on constate qu'on a 1 atome de sodium et 2 de chlore à gauche alors qu'on a 1 atome de sodium et 1 seul atome de chlore à droite. Il faut donc équilibrer l'équation. Pour cela, ...

2) Avancement et tableau d'avancement (6min)

Pour traduire l'évolution d'un système chimique, on utilise l'avancement d'une réaction noté K_{si} . Il s'exprime en mol et est défini par : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i K_{si}$, avec ν_i le coeff stoechiométrique algébrique.

On peut aussi définir l'avancement volumique $x_i = K_{si} / V$.

Une fois cette grandeur définie, il est possible de construire le tableau d'avancement d'une réaction,

qui consiste à indiquer en dessous des participants les quantités de matière initiales des différents constituants, puis à indiquer les quantités de matière des différents constituants chimiques pour un temps t correspondant à un avancement K_{si} .

Prenons l'exemple de la réaction de notre expérience d'introduction :

	Ag ⁺ (l)	Fe ²⁺ (l)	Fe ³⁺ (l)	Ag(l)
État initial	n_1	n_2	0	0
État final	$n_1 - K_{si}$	$n_2 - K_{si}$	K_{si}	K_{si}

(Préciser que devant K_{si} on a le nombre stoechiométrique algébrique !!)

3) Réaction totale ou équilibre chimique (3min)

Même si on introduit les réactifs en proportions stoechiométriques, ils ne réagissent pas obligatoirement tous.

Expérience n°1: suite de l'expérience n°1 – on montre que tous les réactifs ne sont pas consommés et qu'on a un mélange de réactifs et de produits.

Pour cela, on dit qu'on a déjà montré la présence d'un produit en introduction dans notre mélange.

Puis, on ajoute du chlorure de sodium dans l'eau (ref 2), puis dans le tube 2 pour montrer qu'il réagit avec les ions Ag^+ , puis dans un tube 3 pour montrer qu'on a toujours des ions Ag^+ dans le mélange.

De même, on ajoute de l'hexacyanoferrate dans l'eau (ref 1), puis dans le tube 1 pour montrer qu'il réagit avec les ions Fe^{2+} , puis dans un tube 3 pour montrer qu'on a toujours des ions Fe^{2+} dans le mélange.

On retrouve dans notre mélange final à l'équilibre des produits mais aussi des réactifs. On a un mélange de réactifs et de produits. Tous les réactifs n'ont pas réagi comme on aurait pu s'y attendre.

Dans ce dernier cas, on parle alors d'équilibre chimique, noté par une double flèche, qui signifie qu'il existe un sens direct à la réaction (formation de produits) et un sens indirect à la réaction (formation de réactifs). Un équilibre chimique est dynamique: cela signifie que lorsque le système atteint l'équilibre chimique les réactions directe et inverse continuent à se produire mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu'ils sont consommés par réaction inverse.

Dans la suite, nous ne nous intéresserons plus qu'à des réactions chimiques donnant lieu à un équilibre chimique.

II – Description d'un système chimique

1) Quotient réactionnel (2min)

A partir des activités des différents composants d'un système chimique siège d'une réaction, il est possible de définir le quotient réactionnel $Q_r = \prod (a_i)^{\nu_i}$, où ν_i sont ici les coefficients stoechiométriques algébriques. Il caractérise l'état d'avancement d'un système chimique à un instant donné et ne dépend que de cet avancement et de la pression.

2) Constante d'équilibre (6min)

Un autre outil pour décrire une réaction chimique est sa constante d'équilibre. Pour comprendre ce qu'est une constante d'équilibre, nous allons tout d'abord déterminer celle du couple acide/base de l'acide éthanóique.

Expérience n°2: Détermination d'une constante d'équilibre – p 209 du livre de terminale physique-chimie spécialité Hatier.

Pour cela, on prépare des mélanges d'acide éthanóique (CH_3COOH) et d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$) à différents rapports de concentration.

On prend deux solutions d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium de même concentration (10^{-2} mol/L) et on en prélève des volumes différents.

Mélange	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Volume V_1 de CH_3COOH	5,0 mL	10,0 mL	15,0 mL	20,0 mL	25,0 mL
$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{V_1 \cdot 10^{-2}}{0,05}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
Volume V_2 de CH_3COO^-	45,0 mL	40,0 mL	35,0 mL	30,0 mL	25,0 mL
$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{V_2 \cdot 10^{-2}}{0,05}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
Rapport des concentrations $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	9	4	2,33	1,5	1
pH mesuré					

Puis, on trace le pH mesuré en fonction de $\log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$.

(Ne faire qu'un seul point en direct – celui de rapport 1)

Exploitation :

On peut raisonnablement penser que nos points peuvent être modélisés par une droite. Donc on ajoute un fit linéaire du type $\text{pH} = A \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) + \text{constante}$.

On obtient $A \sim 1$ et constante = Cette constante est appelée le pK_a d'un couple acide/base. C'est une valeur propre au couple acide-base étudié.

Ici, on obtient $\text{pK}_a = \dots$. On peut déterminer la valeur de la constante d'acidité K_a de la réaction à partir de nos mesures. On trouve $K_a = \dots$ ce qui est cohérent avec la valeur théorique de la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, qui est de

On voit que la constante d'acidité mesurée qui est une constante d'équilibre ne correspond ni plus, ni moins qu'au quotient réactionnel à l'équilibre de notre système. En effet :

$$\text{pH} = + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) + \text{pK}_a$$

$$\Leftrightarrow - \log([\text{H}_3\text{O}^+]) = \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) - \log(K_a), \text{ exprimée en mol/L}$$

$$\Leftrightarrow - \log([\text{H}_3\text{O}^+]) + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = - \log(K_a)$$

Soit $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

On reconnaît là le coefficient réactionnel de notre réaction. Or, nos mesures ont été effectuées dans une situation d'équilibre.

Ainsi, on associe à toute réaction non totale une constante notée K° , appelée constante d'équilibre thermodynamique, définie par :

$$K^\circ = \frac{\text{produit (ai}_{eq})^{n_{ui}}}{\text{réactif (ai}_{eq})^{n_{ri}}} = Q_{r,eq} \text{ (relation de Guldberg et Waage)}$$

où n_{ui} sont ici les coefficients stoechiométriques algébriques.

La constante d'équilibre K° est donc égale au quotient réactionnel à l'équilibre et ne dépend que de la température. K° est caractéristique d'une réaction et ne dépend en particulier pas de la quantité de réactifs ou de produits introduits à l'instant initial.

III - Evolution spontanée d'un système chimique

1) Q_r VS K° : évolution spontanée (4min)

Un système dont le quotient réactionnel n'est pas égal à la constante d'équilibre chimique n'est pas à l'équilibre chimique. Il va donc évoluer vers l'équilibre chimique pour tenter de l'atteindre (en produisant des produits ou en régénérant des réactifs afin que le quotient réactionnel du système tende vers K°).

(Rajouter schéma !!)

Ainsi si $Q < K^\circ$, le quotient réactionnel doit augmenter afin d'atteindre la valeur K° , ce qui revient à augmenter son numérateur et/ou diminuer son dénominateur donc à augmenter la concentration en produit et diminuer celle en réactif. Pour atteindre l'état d'équilibre le système a donc spontanément tendance à former des produits et donc à évoluer dans le sens direct de l'équilibre (flèche 1).

A l'inverse si $Q > K^\circ$, le quotient réactionnel doit diminuer afin d'atteindre la valeur K° , ce qui revient à diminuer son numérateur et/ou augmenter son dénominateur donc à diminuer la concentration en produit et augmenter celle en réactif. Pour atteindre l'état d'équilibre le système a donc spontanément tendance à consommer des produits pour former des réactifs et donc à évoluer dans le sens indirect de l'équilibre (flèche 2).

Enfin, si $Q = K^\circ$, le système est à l'équilibre chimique et n'évolue plus.

2) Réponses aux perturbations d'un équilibre (10min)

On considère à présent des systèmes à l'équilibre.

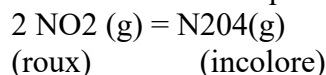
Expérience n°3: Expérience du BUP (voir biblio pour la ref du BUP)

Si la température T à laquelle s'effectue la réaction est modifiée, alors $K^\circ(T)$ qui ne dépend que de la température est modifiée et devient $K^\circ(T')$. Le quotient de réaction qui valait $K^\circ(T)$ n'est plus égal à la nouvelle constante d'équilibre du système et le système évolue donc pour que son quotient de réaction soit égal à la nouvelle constante d'équilibre $K^\circ(T)$.

(montrer l'évolution de la seringue dans un bain de glace puis un bain marie : le changement de couleur signifie que les proportions de NO_2 et N_2O_4 ont variés : le quotient réactionnel s'aligne sur la nouvelle valeur de $K^\circ(T)$).

Étudions maintenant l'influence d'un changement de pression à température et composition

constante. On considère l'équilibre en phase gaz établi à la température T et sous la pression p:



La constante d'équilibre s'écrit : $K^\circ = (P(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ) \cdot (p^\circ/P(\text{NO}_2))^2 = (x(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^\circ)/(x(\text{NO}_2)^2 \cdot p)$.

Si on modifie la pression p pour atteindre une pression p' (en comprimant ou décompressant la seringue), la constante d'équilibre est inchangée car K° ne dépend que de la température. Par contre, le quotient réactionnel Q_r est modifié et devient :

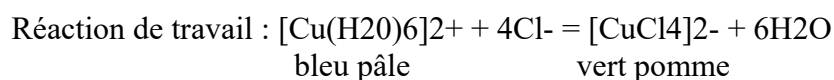
$$Q_r = (x(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot p^\circ)/(x(\text{NO}_2)^2 \cdot p')$$

Ainsi si $p' < p$, $Q_r > K^\circ$, et le système évolue dans le sens indirect afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. $x(\text{N}_2\text{O}_4)$ diminue et $x(\text{NO}_2)$ augmente.

A contrario si $p' > p$ (compression de la seringue), $Q_r < K^\circ$, et le système évolue dans le sens direct afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. $x(\text{N}_2\text{O}_4)$ augmente et $x(\text{NO}_2)$ diminue.

Un dernier cas de modification de l'équilibre peut être rencontré : il s'agit de l'ajout d'un réactif ou d'un produit au système à l'équilibre.

Expérience n°4: Expérience B, chapitre 3, p68, "Epreuves orales de chimie", 4e édition, Dunod.



$$\text{avec } Q_r = ([\text{CuCl}_4]^{2-}) \cdot ([\text{H}_2\text{O}]^6) / ([\text{Cl}^-]^4 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$$

- 1 g de sulfate de cuivre dans 10 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium (les ions Cu^{2+} se complexent avec l'eau puis réagissent avec les ions Cl^- : il se forme des molécules $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ qui donnent une couleur vert pomme à la solution.)

- 1 g de sulfate de cuivre dans 10 mL d'eau distillée (les ions Cu^{2+} se complexent avec l'eau : la solution est bleu pâle)

On mélange 5 mL de chaque solution dans un tube à essai et on obtient une solution bleue teintée vert. On dispatche cette dernière solution dans 4 tubes à essais.

Tube à essai 1: témoin

Tube à essai 2: ajout d'eau jusqu'à obtenir une solution colorée bleue de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Tube à essai 3: ajout de solution saturée de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ jusqu'à obtenir la coloration vert pomme de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Explications:

Tube à essai 2: l'ajout d'eau en excès fait augmenter Q_r donc $Q_r > K^\circ$, et le système va donc évoluer pour revenir à l'équilibre. Pour cela il va tendre à former des réactifs et consommer des produits. La solution va donc devenir bleue.

Tube à essai 3: l'ajout de solution de chlorure de sodium saturée fait diminuer Q_r donc $Q_r < K^\circ$, et le système va donc évoluer pour revenir à l'équilibre. Pour cela il va tendre à former des produits et consommer des réactifs. La solution va donc devenir vert pomme.

Dans les trois cas présentés (modification de la température, de la pression ou ajout d'un constituant du système chimique), l'équilibre est perturbé et le système tend à revenir à l'équilibre ou à atteindre le nouvel équilibre en formant des produits ou des réactifs.

Attention : précision de la prof lors de l'oral !!!! L'ajout d'eau ne correspond pas à l'ajout d'un produit mais à une dilution. On peut réécrire l'équation de réaction en enlevant l'eau à gauche et à droite. Comme on a pas la même puissance dans le quotient réactionnel sur les produits et les réactifs, il est modifié lors d'une dilution.

Pour montrer l'effet de l'ajout d'un réactif sans dilution, on peut ajouter du sel (solide) (à tester)!

Conclusion et ouverture :

Bibliographie :

- "Chimie tout-en-un, MPSI, PTSI", collection J'intègre, B.Fosset, J-B. Baudin, F. Lahitète, Dunod (2013).
- "Chimie, un accompagnement au quotidien, tout-en-un, PCSI, MPSI", Schott, Valentin, Magadour, Clede, Lefevre, Altmayer-Henzien, De Boeck.
- "Epreuves Orales de Chimie, Capes, Agrégation, Physique/Chimie" collection Je prépare, Florence Porteu-De Buchère, 4e édition, Dunod.
- "Physique Chimie Terminale Spécialité", 2020, Hatier.
- "Etude de l'équilibre entre $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ", Le BUP, n°879, cahier 1, décembre 2005.

Liste du matériel:

Expérience n°1 : Test de présence pour la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$

- Solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) à 0,1 mol/L.
- Solution de Sel de Mohr de concentration en ion Fe^{2+} à 0,1 mol/L
- Solution de chlorure de sodium
- Solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium
- Solution de thiocyanate de potassium
- pipette jaugée de 25 mL
- 1 fiole jaugée de 50 mL
- 11 tubes à essais
- 2 béchers de 50 mL
- 3 béchers de 25 mL

Expérience n°2 : Détermination d'une constante d'acidité

- Solution d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ à 1.10^{-2} mol/L
- Solution d'éthanoate de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ à 1.10^{-2} mol/L
- 7 béchers de 100 mL
- pH-mètre et solutions tampons de pH 4 et 7 pour l'étalonner
- burette graduée
- agitateur magnétique

Expérience n°3 : Etude de l'équilibre de $\text{NO}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

- 2 seringues en plastique de 10 mL
- de quoi faire une flame pour fermer les seringues hermétiquement
- 3 cristallisoirs
- copeaux de cuivre
- entonnoir
- pipette pasteur
- acide nitrique concentré
- glace
- 1 plaque chauffante

Expérience n°4: Mise en évidence expérimentale de la notion d'équilibre

- sulfate de cuivre pentahydraté solide ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$)
- solution saturée de chlorure de sodium
- balance
- 5 béchers de petites tailles (environ 25 mL)
- Trois tubes à essais