

TP N°4 : UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE N'EST PAS TOUJOURS TOTALE : INTRODUCTION DE LA NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

Matériel :

Manipulation I :

- Fiole jaugée de 100 mL
- 2 Bêchers de 150 mL
- Balance
- pH-mètre et électrodes
- Pipette ou compte-gouttes
- Dispositif d'agitation magnétique

Manipulation II :

- Becher 150 mL
- Eprouvette 100 mL
- Spatule, agitateur
- pH-mètre et électrodes

Manipulation III :

- 10 tubes à essais
- Entonnoir et papier filtre
- Bain marie
- Pince en bois
- 6 bêchers
- Eprouvette 25 mL
- Agitateur magnétique chauffant + bécher + gros tube à essais

Produits :

- Solutions tampons pH 4 et 7
- Acide éthanoïque pur (corrosif et irritant : manipuler avec des gants et sous la hotte)
- Eau de Volvic®

- Solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Ethanoate de sodium

- Solution de nitrate d'argent (I) à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de sel de Mohr acidifiée à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de sulfate de fer (III) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de thiocyanate de potassium à environ $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de chlorure de sodium à environ $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium à environ $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Objectifs :

- Etre capable de mesurer la valeur du pH d'une solution aqueuse avec un pH-mètre ^{chap 5 – (4)}
- Montrer qu'une transformation à laquelle est associée une réaction acido-basique, peut ne pas être totale et qu'il existe une réaction en sens inverse
- Faire émerger la notion d'état équilibre dynamique
- Montrer que la notion d'équilibre chimique est généralisable à un système subissant une transformation à laquelle est associée une réaction d'oxydoréduction

Distinguer trois niveaux de présentation :

- Le niveau phénoménologique, celui de la transformation observée suivie dans cette expérience par des mesures de pH.
- Le niveau de modélisation, la réaction chimique associée à la transformation.
- Le niveau de symbolisation : l'écriture de l'équation de réaction.

Pré-requis :

- Une transformation chimique n'est pas toujours rapide.
- Les mesures de pH permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la concentration en ions oxonium.



- Des transformations mettant en jeu des réactions acido-basiques, rencontrées en classe de première S, par exemple l'acide chlorhydrique sur une solution d'hydroxyde de sodium, sont totales et que, concernant l'avancement : $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$.

Présentation de la démarche :

- Dans une première expérience, l'élève découvre, à l'aide d'une mesure de pH, que lors d'un mélange d'acide éthanóique et d'eau, l'état final est atteint alors que le réactif limitant, l'acide éthanóique, est encore présent ; concernant l'avancement, ceci se traduit par : $x_{\text{final}} < x_{\text{max}}$.
- Pour interpréter ce phénomène, une deuxième expérience met en évidence l'existence d'une réaction, en sens inverse de la précédente, celle des ions éthanóate sur les ions oxonium. La notion d'équilibre chimique, équilibre dynamique, émerge alors.
- Enfin une troisième expérience permet de montrer que, lors de la réaction d'oxydoréduction entre les ions argent(I) et les ions fer(II), le réactif limitant, quelle que soit sa nature, est toujours présent dans l'état final. La transformation n'est pas totale et le système atteint donc un état d'équilibre dynamique.

I Que se passe-t-il si on met en présence de l'acide éthanóique et de l'eau :

1) Manipulation :

Il faut tout d'abord étalonner le pH-mètre avec les solutions tampon 4 et 7.

Il faut toujours agiter la solution dont le pH est mesuré (voir notice d'utilisation du pH-mètre).

Eau de Volvic : $\text{pH}_1 = 7,0$.

Solution eau Volvic + d'acide éthanóique : $\text{pH}_2 = 2,8$.

Rq : le pH-mètre donne un pH à 0.05 près, donc on donnera la valeur avec 2 chiffres significatifs

2) Questions :

- a. La valeur mesurée du pH dans l'état final étant inférieure à celle du pH de l'eau, il y a eu formation d'ions oxonium (produit de la réaction) : des molécules d'eau ont donc capté des protons pour se transformer en ions oxonium. Ces protons ont été cédés par l'acide éthanóique. Il s'agit d'une réaction acido-basique car il y a eu transfert d'un proton entre les deux réactifs (eau et acide éthanóique) :



b. Tableau d'avancement :

➤ État initial :

$n_{\text{ac}} = \frac{m}{M} = \frac{0,60}{60,0} = 0,010$ mol d'acide éthanóique et environ $n_{\text{eau}} = \frac{m}{M} = \frac{100}{18,0} = 5,55$ mol d'eau (volume 100 mL). L'eau est en large excès.

➤ État final attendu :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$			
Etat	Avancement (mol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^{-})$	$n(\text{H}_3\text{O}^{+})$
Initial	0	0,010	Excès	0	0
En cours	x	0,010 - x	Excès	x	x
Final	x_f	0,010 - $x_f = 0$	Excès	$x_f = 0,010$	$x_f = 0,010$

L'acide éthanóique est le réactif limitant donc l'état final attendu est :



$$x_f = x_{\max} = 0,010 \text{ mol Or : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_{\max}}{V} = \frac{0,010}{100 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0$$

Donc la valeur attendue du pH est : pH = 1,0.

c. Cette valeur est bien inférieure à celle trouvée.

d. Ce qui prouve que la réaction n'est pas totale, ce n'est pas un problème de précision du pH-mètre, tant l'écart est important.

Recalculons le x_f de la réaction :

On sait que $\text{pH}_2 = 3,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc, en quantité de matière :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 1,6 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = x_f$$

On constate que $x_f \ll x_{\max}$

e. Les élèves peuvent éventuellement proposer des hypothèses pour interpréter les résultats.

➤ *Hypothèse 1* : La transformation n'est pas totale car sa cinétique est « lente ».

Cette hypothèse est invalidée car le pH mesuré est inchangé en chauffant et en ramenant à la température ambiante aussi bien qu'en attendant suffisamment longtemps.

➤ *Hypothèse 2* : Parmi les molécules initialement présentes, une partie d'entre elles seulement réagit pour donner les produits, l'autre partie demeurant passive.

L'élève peut raisonnablement se demander en quoi les molécules qui n'ont pas réagi sont différentes de celles qui ont réagi ?

➤ *Hypothèse 3* : La transformation n'est pas totale car il existe une réaction possible entre les produits de cette réaction : $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ et H_3O^+ .

L'arbitrage entre les hypothèses 2 et 3 peut être réalisé grâce à une deuxième expérience.

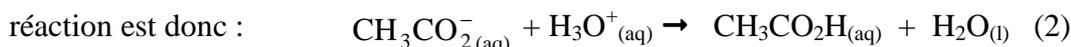
II Que se passe-t-il si on met en présence des ions éthanoate et des ions oxonium ?

1) Manipulations :

$\text{pH}_3 = 1,2$. Après addition d'éthanoate de sodium, le pH augmente jusqu'à 4,4.

2) Questions :

a. La valeur du pH augmente. Dans l'état final elle est supérieure à celle du pH de l'acide chlorhydrique initial, il y a donc eu disparition d'ions oxonium (réactif) : les ions éthanoate ont capté des protons aux ions oxonium et se sont transformés en molécules d'acide éthanoïque (réaction acido-basique). La réaction est donc :



Cette réaction est la réaction inverse de celle intervenant dans la première expérience.

b. Il a été vu précédemment qu'il existe deux réactions inverses l'une de l'autre. Ces deux réactions sont simultanées : en effet les molécules d'acide éthanoïque réagissent avec des molécules d'eau et forment des ions éthanoate et des ions oxonium qui, à leur tour, sont susceptibles de réagir. Il y a donc superposition des deux réactions simultanées :

➤ Une réaction directe :



➤ une réaction inverse :



Au moment du mélange, à $t = 0$, la vitesse de la réaction (1), v_1 n'est pas nulle, alors que la vitesse de la réaction (2), v_2 est nulle (car les réactifs de la réaction (2) ne sont pas encore présents). Au fur et à mesure de l'évolution du système, v_1 diminue car les réactifs de la réaction (1) disparaissent et v_2 augmente jusqu'à ce que $v_1 = v_2$. Les concentrations des réactifs et des produits sont alors stationnaires car réactifs et produits se forment et disparaissent à la même vitesse.

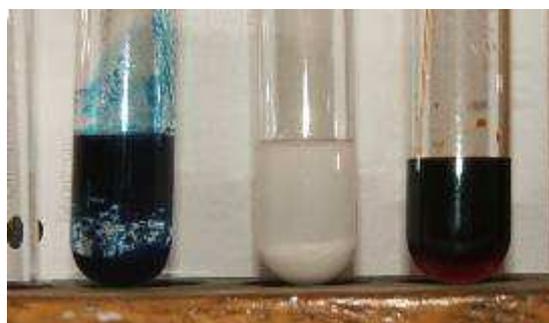


Cet état final est appelé **état d'équilibre chimique ou équilibre chimique**. Il est caractérisé par la constance des paramètres physiques et chimiques et par la présence simultanée de tous les réactifs et produits dans l'état final. On parle **d'équilibre dynamique** car il est toujours le siège des deux réactions inverses l'une de l'autre et simultanées qui s'effectuent avec des vitesses égales.

III Des réactions d'oxydoréduction peuvent-elles aussi conduire à des états d'équilibre chimique ?

1) Tests préliminaires :

Tube	Ion à tester	Solution	Observation
1	Fe ²⁺	Hexacyanoferrate(III) de potassium	Coloration bleue
2	Ag ⁺	Chlorure de sodium	Précipité blanc
3	Fe ³⁺	Thiocyanate de potassium	Coloration rouge sang



2) Etude de trois mélanges :

a. Manipulation 1 :

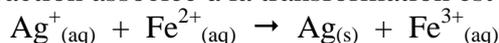
On observe la formation d'argent solide et apparition de la coloration jaune/ laiteuse de la solution.



Tube	Ion à tester	Observation	Conclusion
1	Fe ²⁺	Coloration bleue	Présence
2	Ag ⁺	Précipité blanc	Présence
3	Fe ³⁺	Coloration rouge sang	Présence

b. Questions 1 :

i. L'équation de la réaction associée à la transformation est :



ii. Calculons les quantités de matière initiales des ions réactifs :

$$\left. \begin{aligned} n_i(\text{Ag}^+) &= 10^{-1} \times 2,5 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mole} \\ n_i(\text{Fe}^{2+}) &= 10^{-1} \times 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mole} \end{aligned} \right\} n_i(\text{Ag}^+) < n_i(\text{Fe}^{2+}) \text{ donc le réactif limitant est Ag}^+$$

Les ions Fe²⁺ sont en excès : confirmation avec test 1. Si la transformation parvient à l'avancement maximal, les ions argent (I) doivent disparaître totalement. Lorsqu'on effectue le test 2 des ions argent (I) sur une partie du filtrat, un précipité blanc se forme qui atteste de la présence d'ions argent (I). Par ailleurs, le test 3 des ions fer (III) montre que des ions fer (III) ont été formés ce qui confirme bien la réaction envisagée.

La transformation n'est pas totale



c. Manipulation 2 :

On observe la formation d'argent solide. La solution est plus blanche

Manip 1 Manip 2

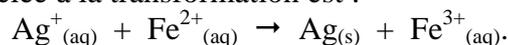
Tube	Ion à tester	Observation	Conclusion
1	Fe ²⁺	Coloration bleue	Présence
2	Ag ⁺	Précipité blanc	Présence
3	Fe ³⁺	Coloration rouge sang	Présence

Couleurs moins prononcées



d. Questions 2 :

L'équation de la réaction associée à la transformation est :



Recalculons les quantités de matière initiales des ions réactifs :

$$n_i(\text{Ag}^+) = 10^{-1} \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-1} \times 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

Les ions argent (I) sont cette fois-ci en excès, confirmation avec le test 2. Si la transformation parvient à l'avancement maximal, les ions fer (II) doivent disparaître.

Lorsqu'on effectue le test 1 des ions fer (II) sur une partie du filtrat, une coloration bleue atteste de la présence d'ions fer (II). Par ailleurs, le test 3 des ions fer (III) montre que des ions fer (III) ont été formés ce qui confirme bien la réaction envisagée.

La transformation n'est pas totale

e. Manipulation 3 :

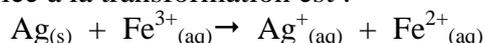
Pas beaucoup de changement de couleur.

Tube	Ion à tester	Observation	Conclusion
1	Fe ²⁺	Coloration bleue	Présence
2	Ag ⁺	Précipité blanc	Présence
3	Fe ³⁺	Coloration rouge sang	Présence



f. Questions 3 :

L'équation de la réaction associée à la transformation est :



Le test 3 des ions fer(III) montre que la réaction n'est pas totale ainsi que la présence d'argent solide. Les ions argent(I) sont formés, confirmation avec le test 2 (*pas très visible*). Lorsqu'on effectue le test 1 des ions fer(II) sur une partie du filtrat, une coloration bleue atteste de la présence d'ions fer(II) ; ce qui confirme bien la réaction envisagée.

La transformation peut se faire dans le sens opposé.