

## BUTS

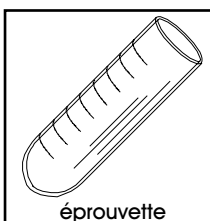
Mettre en évidence l'influence des contraintes chimiques ou physiques que l'on peut imposer à un système chimique, sur les déplacements d'équilibres de réactions.

## MATERIEL

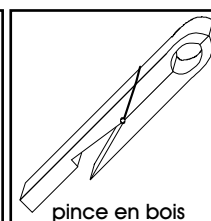
3 béchers de 100 ml, 1 bécher de 250 ml, 1 éprouvette, 1 pince en bois, pipettes Pasteur, 1 baguette de verre, 1 bec Bunsen, allumettes, glace pilée.



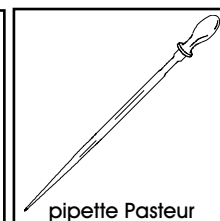
bécher



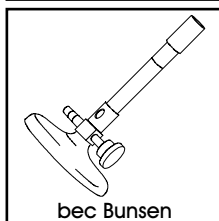
éprouvette



pince en bois



pipette Pasteur



bec Bunsen

## REACTIFS

Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1 M), bromure de potassium (KBr 2 M), sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  2 M).

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KBr	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
état .....solution 1 M	état .....solution 2 M	état .....solution 2 M
MM .....249.68 g/mol	MM .....119.01 g/mol	MM .....322.19 g/mol
<b>X</b>		
CH 3	récup M	CH 3
	CH 3	CH 5

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution la solution de sulfate de cuivre: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau.**

MANIPULATIONS  
ET DISCUSSION

- ◆ Le fait d'écrire une réaction chimique équilibrée, c'est-à-dire d'indiquer le même nombre d'atomes à gauche et à droite de la flèche, ne permet pas de rendre compte de l'état d'équilibre du système chimique. En d'autres termes, l'expression  $A + B \leftrightarrow C + D$  ne nous indique pas si la réaction va effectivement se dérouler de gauche à droite ou dans le sens inverse et si les réactifs se transformeront entièrement ou partiellement en produits.
- ◆ Certaines réactions sont totales, irréversibles. Elles conduisent à la transformation complète des réactifs initiaux en produits finaux. Ces réactions sont notées avec une flèche unidirectionnelle  $\rightarrow$  dirigée de la gauche vers la droite, pour indiquer que le chemin inverse n'est pas possible. Par exemple, pour  $A + B \rightarrow C + D$ , les réactifs A et B se transforment totale-

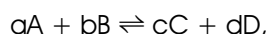
ment et irréversiblement en produits C et D. A l'issue de la réaction, il ne reste par conséquent plus de réactifs A et B.

- ◆ **D'autres réactions sont incomplètes, réversibles.** Elles conduisent à la **transformation partielle** des réactifs initiaux en produits finaux.

Ces réactions sont notées avec **deux flèches unidirectionnelles inversées**  $\rightleftharpoons$  (que l'on préférera à la double flèche  $\leftrightarrow$ ), pour indiquer que le chemin inverse est possible.

Par exemple, pour  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , les réactifs A et B se transforment partiellement et réversiblement en produits C et D. A l'issue de la réaction, il subsiste encore des réactifs A et B.

- ◆ L'équilibre d'une réaction réversible est décrit au moyen d'une **constante d'équilibre**. Pour la réaction générique:



la constante d'équilibre est décrite selon l'expression suivante:

$$K_{\text{équil}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

[A], [B], [C], [D] représentent les concentrations des réactifs et produits de réaction lorsque l'équilibre est atteint,

a, b, c, d sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et produits.

Plus la constante d'équilibre est grande, plus la réaction est fortement déplacée vers la droite (et tend donc vers une réaction de type irréversible).

- ◆ Il est possible de **déplacer un équilibre de réaction vers la gauche ou vers la droite, en imposant une contrainte** physique (variation de température ou de pression) ou chimique (ajout de réactif(s) ou de produit(s) de réaction).

En réponse à la contrainte imposée, **le système chimique va se rééquilibrer naturellement pour satisfaire la constante d'équilibre**  $K_{\text{équil}}$  qui le régit.

Les manipulations proposées dans cette expérience et l'exemple simple ci-dessous illustrent ces notions.

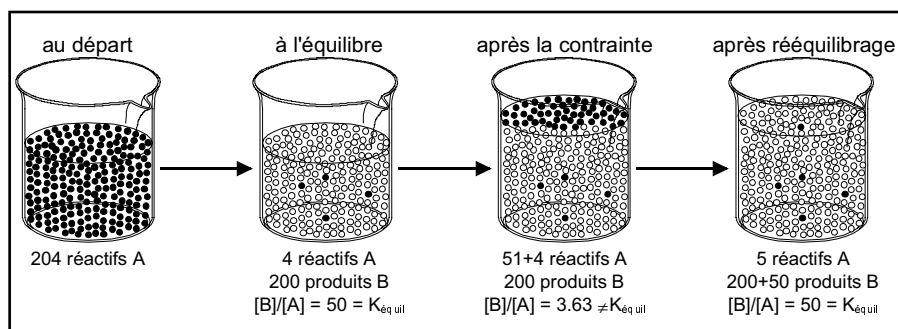
- ◆ Pour la réaction  $A \rightleftharpoons B$ , admettons que  $K_{\text{équil}} = 50$  ( $K_{\text{équil}} = [B]/[A] = 50$ ). Introduisons par exemple 204 "unités" de réactif A dans de l'eau pure. Lorsque l'équilibre est atteint, on dénombre exactement 200 "unités" de produit B, tandis que 4 "unités" de réactif A subsistent encore en solution.

La constante d'équilibre est respectée, puisque  $[B]/[A] = 200/4 = 50 = K_{\text{équil}}$ .

Si, à présent, on introduit 51 "unités" supplémentaires de réactif A, on **déséquilibre** le mélange précédent et la constante d'équilibre n'est plus respectée, puisque  $[B]/[A] = 200/(4+51) = 3.6363 \neq K_{\text{équil}}$ .

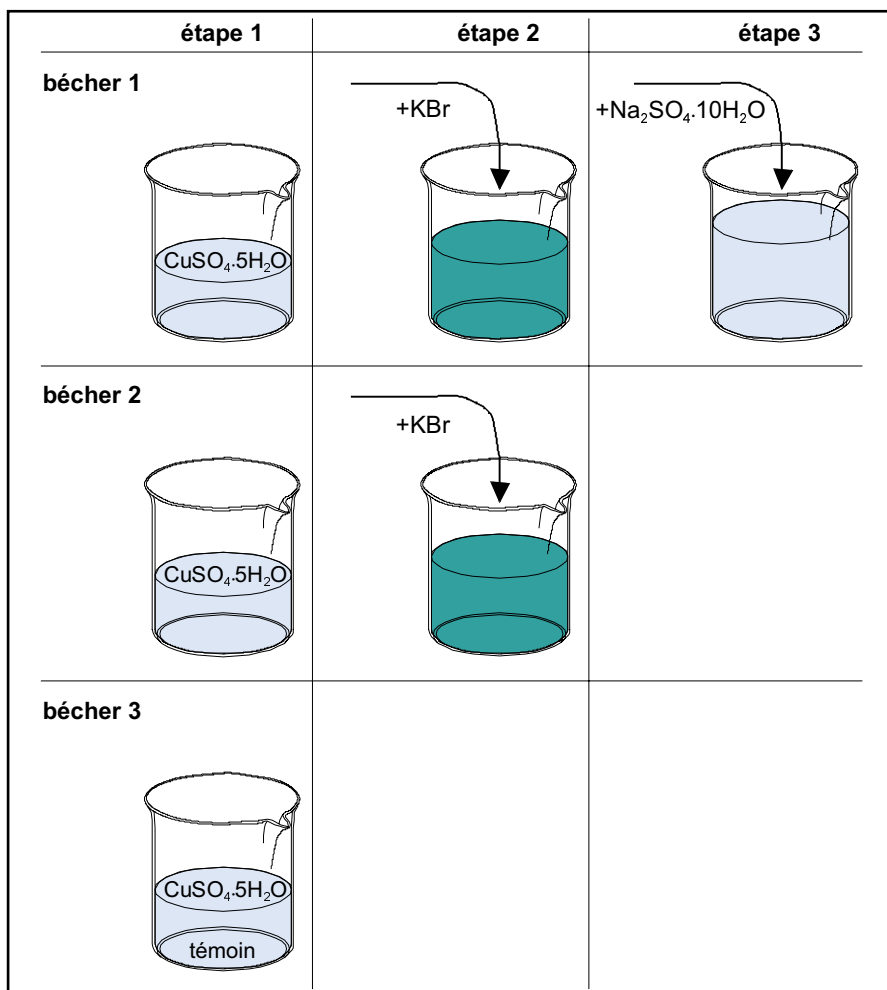
Pour atteindre à nouveau l'équilibre naturel, le réactif A en excès se transforme en produit B jusqu'à ce que le rapport des concentrations  $[B]/[A]$  soit à nouveau exactement égal à la constante d'équilibre,  $K_{\text{équil}} = 50$ .

Cette condition sera satisfaite lorsque, parmi les 51 "unités" ajoutées, 50 se seront transformées en produit B. Ainsi,  $[A]/[B] = (200+50)/(4+1) = 50 = K_{\text{équil}}$ .



## CONTRAINTES CHIMIQUES ET DEPLACEMENT D'EQUILIBRE

La figure ci-dessous résume les manipulations qui suivent, béccher par béccher et étape par étape.



### 1. ETAPE 1 :

Introduire 25 ml de solution de sulfate de cuivre dans chacun des trois bécchers. Le troisième béccher servira de témoin (voir la figure ci-dessus). Noter la couleur de cette solution.

### 2. ETAPE 2 :

Au moyen d'une pipette Pasteur, et en agitant avec une baguette de verre pour homogénéiser, ajouter lentement de la solution de bromure de potassium dans le premier béccher, jusqu'à ce que la solution passe au vert. Répéter l'opération pour le deuxième béccher, jusqu'à ce que la solution passe au vert.

### 3. ETAPE 3 :

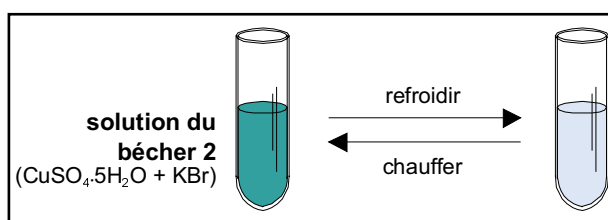
Au moyen d'une pipette Pasteur, et en agitant avec une baguette de verre pour homogénéiser, ajouter lentement de la solution de sulfate de sodium dans le premier béccher, jusqu'à ce que la solution passe à nouveau à sa couleur de départ.

Conserver le deuxième béccher pour la suite de l'expérience.

- ? 1. Expliquer pourquoi la solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  passe du bleu au vert lors de l'ajout de  $\text{KBr}$ , puis du vert au bleu lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Indiquer si la force qui déplace les équilibres est d'origine chimique ou physique.

### CONTRAINTES PHYSIQUES ET DEPLACEMENT D'EQUILIBRE

Les manipulations qui suivent sont effectuées à partir de la solution verte (bêcher 2 préparé précédemment); elles sont résumées ci-contre.



4. Introduire de l'eau froide dans un bêcher de 250 ml (l'eau du robinet convient parfaitement) et ajouter de la glace pilée.

Verser la solution verte préparée précédemment (deuxième bêcher contenant le sulfate de cuivre et le bromure de potassium) dans une éprouvette.

Refroidir cette éprouvette dans le bêcher d'eau glacée, en agitant pour homogénéiser thermiquement la solution.

Noter les observations.

5. Allumer un bec Bunsen et chauffer modérément l'éprouvette en la tenant avec une pince en bois.

Noter les observations.

? 2. Expliquer pourquoi la solution contenant le  $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{KBr}$  passe du vert au bleu lorsqu'elle est refroidie, puis du bleu au vert lorsqu'elle est chauffée.

Indiquer si la force qui déplace les équilibres est d'origine chimique ou physique.

#### RECUPERATION ET NETTOYAGE

Vider le bêcher d'eau glacée à l'évier. Récupérer le contenu des bêchers dans le récipient de déchets **M (métaux lourds)**.

Laver la verrerie à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

## PREPARATION

**Expérience pour un groupe de 2 étudiants.**

**1. Solution de sulfate de cuivre 1 M:**

Pour 2000 ml de solution (suffisant pour environ 20 groupes), peser environ 500 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 2000 ml avec de l'eau déminéralisée.

**2. Solution de bromure de potassium 2 M:**

Pour 1000 ml de solution (suffisant pour environ 20 groupes), peser environ 238 g de KBr, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

**3. Solution de sulfate de sodium 2 M:**

Pour 1000 ml de solution (suffisant pour environ 20 groupes), peser environ 645 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

**4. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:**

3 béchers de 100 ml  
 1 bécher de 250 ml  
 1 éprouvette  
 1 pince en bois  
 3-4 pipettes Pasteur avec tétine  
 1 baguette de verre  
 1 bec Bunsen, allumettes  
 glace pilée

**5. Durée de l'expérience:**

Environ 50 min de manipulations.

## DISCUSSION

**? 1. Expliquer pourquoi la solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  passe du bleu au vert lors de l'ajout de KBr, puis du vert au bleu lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Indiquer si la force qui déplace les équilibres est d'origine chimique ou physique.**

En solution, le sulfate de cuivre est dissocié en ses ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Pour assurer la stabilité du cation  $\text{Cu}^{2+}$ , 6 molécules d'eau viennent entourer  $\text{Cu}^{2+}$  (les atomes d'oxygène des molécules d'eau pointent vers le cation  $\text{Cu}^{2+}$ ). Dans l'environnement proche de cette entité se trouvent les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Le cation de cuivre hexahydraté  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  est octaédrique et colore la solution en bleu. Les molécules d'eau qui complexent le cation cuivre sont appelées des molécules d'eau d'hydratation.

Lorsque le bromure de potassium, dissocié dans l'eau en ses ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Br}^-$ , est ajouté à la solution contenant  $\text{Cu}^{2+}$ , les anions  $\text{Br}^-$  déplacent les molécules d'eau autour du cation  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , car ils ont une forte affinité pour le cuivre.

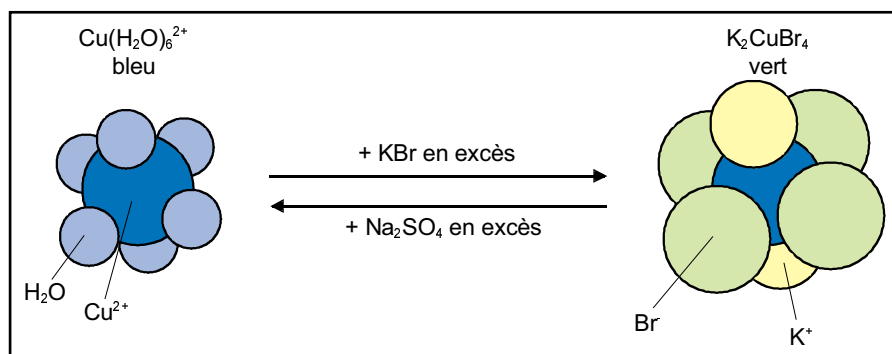
Accessoirement, les cations  $\text{K}^+$  viennent aussi se placer autour du cation  $\text{Cu}^{2+}$  pour équilibrer les charges.

L'entité finale,  $\text{K}_2\text{CuBr}_4$ , est octaédrique et colore la solution en vert.

Lorsque le sulfate de sodium, dissocié en  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , est ajouté en quantité suffisante à la solution verte de  $\text{K}_2\text{CuBr}_4$ , l'excès de sulfate entre en compétition avec les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Br}^-$ . Il en résulte un déplacement de  $\text{K}^+$  et  $\text{Br}^-$ , qui sont remplacés par des molécules d'eau (et des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'environnement

proche). L'entité résultante est à nouveau le  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , qui colore la solution en bleu.

Il est donc possible de déplacer et d'inverser les équilibres de réaction en agissant sur les réactifs et produits de réaction, comme le résume la figure. La force motrice de ces déplacements d'équilibres est chimique.



? 2. Expliquer pourquoi la solution contenant le  $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et le KBr passe du vert au bleu lorsqu'elle est refroidie, puis du bleu au vert lorsqu'elle est chauffée.

Indiquer si la force qui déplace les équilibres est d'origine chimique ou physique.

Comme précédemment, les équilibres peuvent être déplacés, mais en agissant physiquement sur la réaction, c'est-à-dire en variant la température de la solution en équilibre.

Dans le cas présent, la décomplexation de  $\text{K}_2\text{CuBr}_4$  vert, conduisant au  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  bleu, est un processus exothermique, qui dégage de l'énergie vers le monde extérieur. Le refroidissement déplace l'équilibre de  $\text{K}_2\text{CuBr}_4$  vers  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

Inversément, la complexation du cuivre par KBr (coloration de la solution en vert) est un processus endothermique. Si de l'énergie thermique est fournie au  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  en présence de KBr, l'équilibre est déplacé de  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  vers  $\text{K}_2\text{CuBr}_4$ .

La force motrice de ces déplacements d'équilibre est physique (thermique).

