

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Notion d'équilibre chimique

✔ Objectifs

- État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Modèle de l'équilibre dynamique.
- Quotient de réaction Q_r .
- Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.

👤 Classe

Terminale Spé

🕒 Durée

2 h

✂ Sur la paillasse

- Un feutre de tableau noir,
- 5 béchers de 50 mL,
- 3 béchers identiques de 100 mL,
- 1 béchers de 250 mL poubelle,
- Une baguette en verre,
- 2 éprouvettes de 50 mL,
- 2 éprouvettes de 10 mL,
- 4 fioles jaugées de 50 mL,
- Une propipette,
- Une pipette jaugée de 5,0 mL,
- Une pipette jaugée de 10,0 mL,
- Une pipette jaugée de 20,0 mL,
- Une pipette jaugée de 25,0 mL,
- Une pipette graduée de 5,0 mL,
- Une pipette compte-goutte,
- Un spectrophotomètre avec cuves,
- Un flacon de 50 mL contenant une solution de sulfate de fer (III) ($2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fer (III), acidifié à l'acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 100 mL contenant une solution de sulfate de fer (III) ($2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fer (III), acidifié à l'acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 50 mL contenant une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifié à l'acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 50 mL contenant une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifié à l'acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 150 mL contenant une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifié à l'acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Un flacon de 250 mL contenant une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- Une pissette d'eau distillée,
- Gants et lunettes.

Les réactions de dégradations moléculaires de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarettes produisent des ions thiocyanate SCN^{-} , indicateur biochimique de tabagisme actif comme passif.

Pour connaître le degré d'exposition d'un individu à la fumée de cigarettes, il suffit de déterminer la concentration en ions thiocyanate de potassium dans la salive. La concentration habituelle pour un non-fumeur varie entre 0,5 et $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de $6,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle devient significative à partir de $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour déterminer la concentration en ions thiocyanate qui sont incolores, il faut les faire réagir avec des ions fer (III) pour former les ions colorés thiocyanatofer (III) de formule FeSCN^{2+} dont on peut déterminer la concentration par spectrophotométrie.^a

La transformation mise en jeu est-elle totale ? Existe-t-il une grandeur permettant de caractériser un état d'équilibre chimique ?

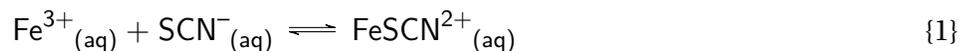


Figure 1: Fumer tue !

^aTP basé sur les travaux de l'académie de Nancy-Metz.

Document 1: Synthèse des ions colorés thiocyanatofer (III)

La transformation chimique entre les ions fer (III) (Fe^{3+}) et les ions thiocyanate (SCN^-) est modélisée par une réaction chimique dont l'équation est :



Les ions $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ donnent une coloration rouge sang à la solution qui les contient. En milieu acide, aucune autre transformation n'est observée.

Document 2: Définitions

- Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est **entièrement consommé**, la transformation est dite **totale**.
- Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique n'est **pas** entièrement consommé, la transformation est **non totale** (ou limitée).

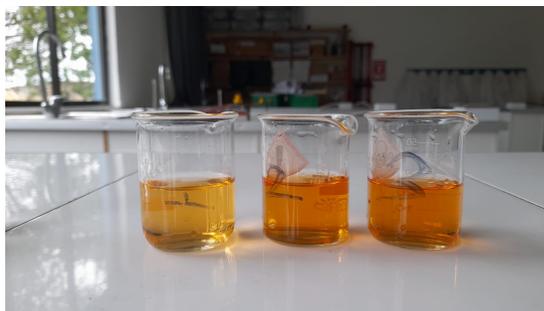


- Préparer dans un bécher un mélange de 30 mL de la solution de sulfate de fer (III) de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 30 mL de la solution de thiocyanate de potassium de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Partager ce mélange en trois parts égales dans trois béchers identiques :
 - dans le premier, ajouter 10 mL d'eau distillée : ce bécher servira de témoin.
 - dans le deuxième, ajouter 10 mL de la solution de sulfate de fer (III).
 - dans le troisième, ajouter 10 mL de la solution de thiocyanate de potassium.
- Agiter avec une baguette en verre pour homogénéiser la solution.
- Noter vos observations.

1 Transformation totale ou non ?

1. Réaliser le protocole expérimental ci-dessus. Noter vos observations.

Solution: Les solutions 2 et 3 sont plus colorées, foncées, que la solution 1 témoin.



2. Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution de sulfate de fer (III) dans le 2^{ème} bécher.

Solution: L'ajout de sulfate de fer (III) dans le 2^{ème} bécher conduit à la formation d'ions $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$.

3. Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution de thiocyanate de potassium dans le 3^{ème} bécher.

Solution: L'ajout de thiocyanate de potassium dans le 3^{ème} bécher conduit à la formation d'ions $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$.

4. Déterminer le caractère total ou non de la transformation qui a eu lieu lors du premier mélange (premier point du protocole).

Solution: L'ajout de réactif (soit les ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, soit les ions $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$), conduit à la formation de plus de produit, les ions $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$, qui se traduit par une coloration plus prononcée des solutions. On peut donc conclure que la réaction s'était stoppée avant la consommation totale d'un des deux réactifs, c'est-à-dire que la transformation n'est **pas totale**.

Appel 1

Appeler le professeur pour vérification.

2 Détermination de la constante d'équilibre d'une transformation chimique

Document 3: Spectres d'absorption

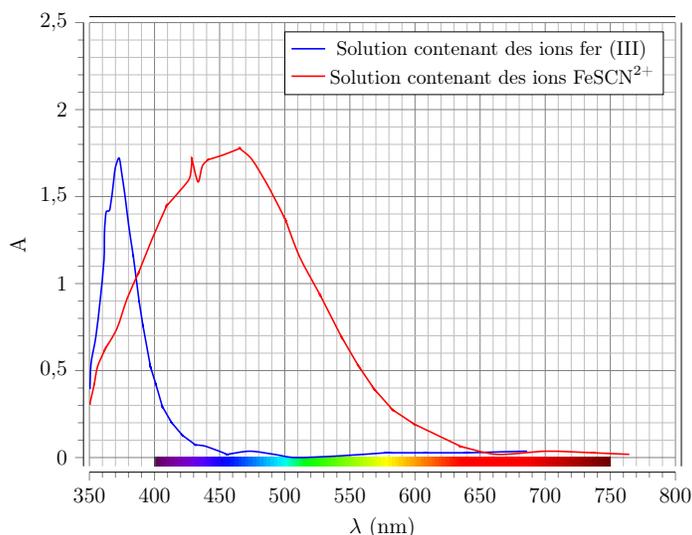
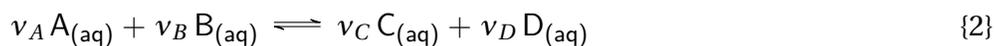


Figure 2: Spectres d'absorption des ions fer (III) et des ions FeSCN^{2+}

Document 4: Quotient de réaction

On considère la transformation chimique en solution aqueuse modélisée par l'équation chimique:



où ν_A , ν_B , ν_C et ν_D sont les coefficients stœchiométriques des réactifs, A et B et des produits C et D. Le quotient de réaction Q_r est un nombre sans unité défini par:

$$Q_r = \frac{[C_{(aq)}]^{\nu_C} \times [D_{(aq)}]^{\nu_D}}{[A_{(aq)}]^{\nu_A} \times [B_{(aq)}]^{\nu_B}} \quad (1)$$

2.1 Protocoles expérimentaux

2.1.1 Réalisation d'une échelle de teinte en ions thiocyanatofer (III) : FeSCN^{2+}



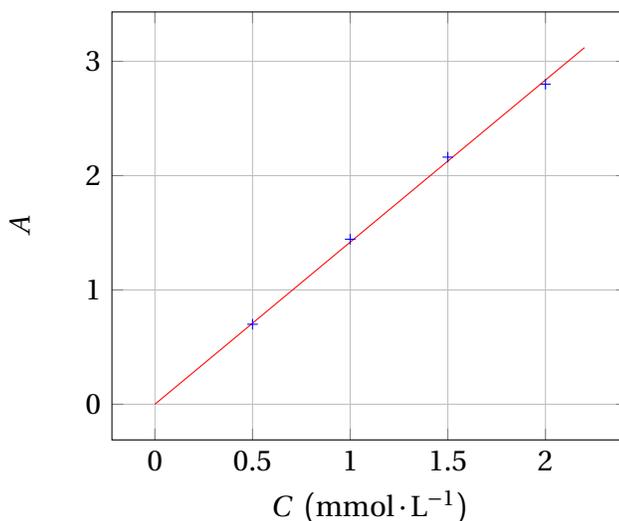
- Afin de doser par spectrophotométrie les ions thiocyanatofer (III) obtenus au cours de la synthèse du protocole suivant, réaliser quatre solutions-étalons:
 - dans une fiole de 50,0 mL introduire un volume $V_{\text{Fe}^{3+}}$ de solution de sulfate de fer de concentration $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fer (III);
 - puis un volume V_{SCN^-} de solution de thiocyanate de potassium de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec la solution d'acide sulfurique de concentration $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Mesurer l'absorbance de chaque solution-étalon, le spectrophotomètre étant réglé à la longueur d'onde 580 nm. Compléter la dernière ligne du tableau.
- Tracer et modéliser la courbe d'étalonnage: $A = f([\text{FeSCN}^{2+}])$.

Composition des solutions-étalons	E_1 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	E_2 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	E_3 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	E_4 $[\text{FeSCN}^{2+}] = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
$V_{\text{Fe}^{3+}}$ (mL)	1,0	2,0	3,0	4,0
V_{SCN^-} (mL)	5,0	5,0	5,0	5,0
Absorbance	0,850	1,724	2,333	3,110

5. Réaliser le protocole ci-dessus.

Appel 2

Appeler le professeur pour vérification de la courbe.



On trouve que le coefficient directeur de la courbe est $k = 1,42 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$. On a donc $C = \frac{A}{k} = \frac{A}{1,42 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}}$.

2.1.2 Étude quantitative de la transformation chimique



- Réaliser les mélanges ci-dessous en utilisant une solution de thiocyanate de potassium de concentration $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la solution de sulfate de fer (III) de concentration $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions fer (III).
- Mesurer l'absorbance de chaque mélange à la longueur d'onde de 580 nm. Compléter la ligne du tableau correspondante.
- À l'aide de la courbe d'étalonnage, en déduire la concentration $[\text{FeSCN}^{2+}]_f$ des ions thiocyanatofer (III) dans l'état final de chaque mélange. Compléter la ligne du tableau correspondante.

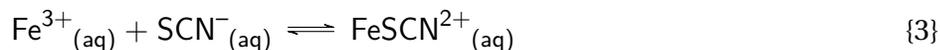
Mélange	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
$V_{\text{Fe}^{3+}}$ (mL)	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0
V_{SCN^-} (mL)	10,0	15,0	20,0	25,0	25,0
Quantité de matière $n_{\text{Fe}^{3+},i}$ d'ions Fe^{3+} dans l'état initial (μmol)	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$5,0 \times 10^2$
Quantité de matière $n_{\text{SCN}^-,i}$ d'ions SCN^- dans l'état initial (μmol)	$2,0 \times 10^1$	$3,0 \times 10^1$	$4,0 \times 10^1$	$5,0 \times 10^1$	$5,0 \times 10^1$
A	0,485	0,500	0,486	0,473	0,494
$[\text{FeSCN}^{2+}]_f$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$3,42 \times 10^{-1}$	$3,52 \times 10^{-1}$	$3,42 \times 10^{-1}$	$3,33 \times 10^{-1}$	$3,48 \times 10^{-1}$
x_f (μmol)	6,83	8,80	10,3	11,7	15,7
$Q_{r,f}$	28,8	29,7	28,8	28,1	29,3

2.2 Exploitation des mesures

6. Justifier le choix du réglage de la longueur d'onde à 580 nm pour les mesures d'absorbance.

Solution: On ne mesure pas au maximum d'absorption du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ car on mesurerait également l'absorbance due aux ions Fe^{3+} . Pour être certain de ne mesurer que l'absorbance due aux ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, on se place hors du spectre d'absorption des ions Fe^{3+} , tout en restant à une longueur d'onde où l'absorbance reste importante pour les ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ soit 580 nm.

7. (a) Compléter le tableau d'avancement, ci-dessous, associé à la réaction d'équation :



Équation de la réaction		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})})$	$n(\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})})$	$n(\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})})$	
État initial	$x = 0$	$n_i(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})})$	$n_i(\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})})$		0
État intermédiaire	x	$n_i(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}) - x$	$n_i(\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}) - x$		x
État final	x_f	$n_i(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}) - x_f$	$n_i(\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}) - x_f$		x_f

(b) Montrer que l'avancement final de chaque mélange M_i est donné par la formule :

$$x_f = [\text{FeSCN}^{2+}]_f \times V \quad (2)$$

où V est le volume total du mélange M_i . Compléter la ligne du tableau ci-dessus correspondante.

Solution: Par définition,

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_f = \frac{n_{\text{FeSCN}^{2+}}_f}{V} = \frac{x_f}{V} \iff x_f = [\text{FeSCN}^{2+}]_f \times V \quad (3)$$

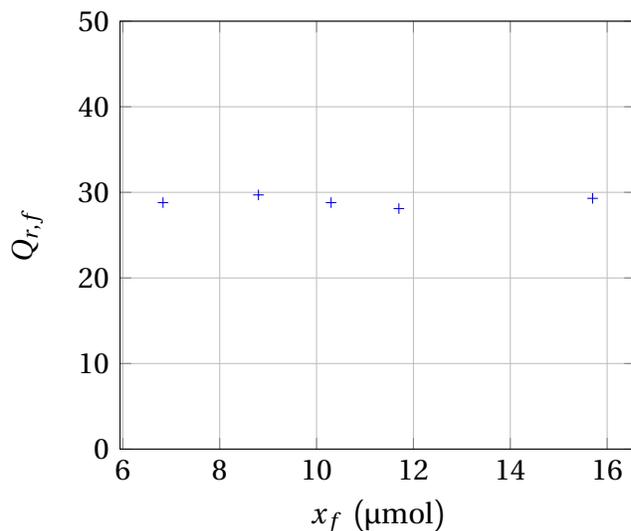
8. (a) Écrire l'expression littérale du quotient de réaction $Q_{r,f}$ dans l'état final de chaque mélange M_i , associée à la réaction étudiée en fonction de $n_{\text{Fe}^{3+}}$, n_{SCN^-} , x_f et V .

Solution:

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_f \times C^0}{[\text{Fe}^{3+}]_f \times [\text{SCN}^-]_f} = \frac{\frac{x_f}{V} \times C^0}{\frac{n_{\text{Fe}^{3+}} - x_f}{V} \times \frac{n_{\text{SCN}^-} - x_f}{V}} \quad (4)$$

(b) Pour chaque mélange M_i , calculer cette valeur. Compléter la ligne du tableau ci-dessus correspondante.

9. (a) Afficher et modéliser la courbe $Q_{r,f} = f(x_f)$.



Solution: La fonction modélisée est une constante.

(b) Analyser la courbe obtenue et conclure.

Solution: La fonction modélisée est une constante: peu importe la composition initiale, la constante d'équilibre est la même. Le quotient de réaction est donc indépendant de la composition initiale du système.

👋 Appel 3

Appeler le professeur pour vérification.