

TP : Constante d'équilibre

TP INFO	OBJECTIFS
CHAPITRE 6 : EVOLUTION SPONTANEE D'UNE SYSTEME CHIMIQUE	Etudiée une transformation limitée Mettre en évidence tous les réactifs à l'état final dans une réaction limitée
MOTS CLES Quotient de réaction – Constante d'équilibre	Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'une transformation limitée.

Une transformation chimique peut s'arrêter car le réactif limitant est entièrement consommé : c'est une réaction totale.

Certaines transformations s'arrêtent alors que le réactif limitant est encore présent dans le milieu réactionnel : ce sont des réactions limitées.

Comment déterminer si une transformation est totale ou limitée ?

I. Transformation totale et limitée

1. Documents

Document 1 : Réaction entre les ions fer (III) et les ions thiocyanate.

Les ions fer (III) Fe^{3+} forment instantanément avec les ions thiocyanate SCN^- une espèce : $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ qui donne une coloration rouge sang à la solution.

Document 2 : Protocole 1

Préparer dans un bécher un mélange de : $V_1 = 10$ mL de solution de nitrate de fer (III) (Fe^{3+} ; NO_3^-) de concentration en soluté apporté : $C_1 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L et $V_2 = 10$ mL d'une solution de thiocyanate de potassium (K^+ ; SCN^-) de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L. Les volumes seront prélevés à l'éprouvette

Document 3 : Définitions

Transformation totale : Une transformation chimique est totale si au moins l'un des réactifs a été entièrement consommé

Transformation limitée : Une transformation chimique est limitée si tous les réactifs sont encore présents à la fin de la réaction.

2. Questions

- *Ecrire l'équation modélisant la transformation entre les ions fer (III) et les ions thiocyanate.



- *Calculer la quantité de matière des deux réactifs introduits.

Les concentrations sont les mêmes, les volumes aussi, les quantités de matières des réactifs sont égales à l'état initial. Les réactifs ont donc été introduits en proportions stoechiométriques :

$$n_i(\text{Fe}^{3+}) = n_i(\text{SCN}^-) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

- *Etablir un tableau d'avancement et déterminer la composition du système dans l'état final en supposant la réaction totale.

Si la réaction est totale on a : $n_f(\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}) = x_{\text{max}} = n_i$

4. *Si la réaction n'est pas totale (réaction limitée) les deux réactifs doivent être présents à la fin de la réaction. Proposer un protocole permettant de vérifier si la transformation est totale ou limitée.

S'il reste des réactifs, on peut ajouter un des deux réactifs en plus et observer l'évolution de la coloration de la solution. S'il reste des réactifs l'ajout d'un de ces réactifs va entraîner la formation du complexe coloré et donc une augmentation de la couleur rouge.

Mais pour comparer les couleurs de solutions colorées, il faut utiliser la même verrerie et prendre en compte la dilution. Pour cela :

- Partager la solution obtenue de façon équitable dans 3 béchers identiques.
- Le premier joue le rôle de témoin, y ajouter 5 mL d'eau
- Dans le deuxième ajouter 5 mL de solution de fer III
- Dans le troisième ajouter 5 mL de solution d'ion thiocyanate
- Observer la couleur

Mise en commun

5. Mettre en œuvre le protocole et noter les observations

Les solutions des béchers 2 et 3 sont plus colorées que le témoin.

6. La réaction est-elle totale ou limitée ? Justifier

La réaction est limitée car il reste des réactifs à l'état final de la première expérience.

7. Quand la réaction est limitée le système atteint dans l'état final un état d'équilibre. Formuler une hypothèse sur les vitesses de formation et de disparition des réactifs à l'état final dans le cas d'une réaction limitée.

La vitesse de disparition des réactifs est égale à la vitesse d'apparition. Ainsi la réaction est équilibrée.

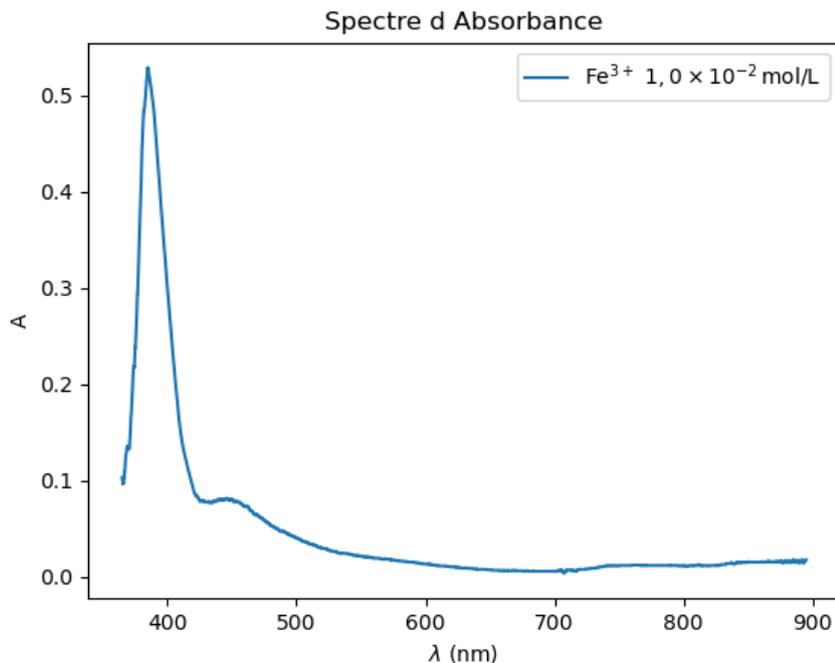
II. Constante d'équilibre

Quand une réaction limitée atteint son état d'équilibre, la composition de milieu réactionnel n'évolue plus, les réactifs et les produits coexistent

Existe-t-il une grandeur permettant de caractériser un état d'équilibre ?

1. Documents

Document 4 : Spectre d'absorption



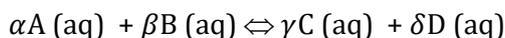
Données :

Coefficients d'extinction molaire $\epsilon_{440\ell} = 8000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les ions thiocyanates n'absorbent pas en solution

Document 5 : constante d'équilibre

On considère la transformation chimique modélisée par une réaction d'équation chimique :



avec $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ les coefficients stœchiométriques.

Le quotient de réaction Q_r est un nombre sans unité défini par :

$$Q_r = \frac{a_C^\gamma \times a_D^\delta}{a_A^\alpha \times a_B^\beta}$$

Avec a_i l'activité de l'espèce i . En solution aqueuse $a_i = \frac{[X_i]}{c^0}$ avec $c^0 = 1,00 \text{ mol/L}$

Document 6 : Protocole 2

- Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, introduire un volume $V(\text{Fe}^{3+})$ de solution de nitrate de fer (III) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ puis un volume $V(\text{SCN}^-)$ de solution de thiocyanate de potassium de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Les volumes sont prélevés à la pipette.
- Compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$.
- Préparer le spectrophotomètre
- Faire le blanc avec la solution d'acide nitrique.
- Mesurer l'absorbance de chaque solution préparée.

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
$V(\text{Fe}^{3+})$ (mL)	20	10	20	5	10	5
$V(\text{SCN}^-)$ (mL)	5	20	10	10	10	20
V_{tot} (mL)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Quantité de matière des ions Fe^{3+} dans l'état initial : $n_i(\text{Fe}^{3+})$						
Quantité de matière des ions SCN^- dans l'état initial : $n_i(\text{SCN}^-)$						
Absorbance A						
$x_f = \frac{AV_{tot}}{\epsilon_\lambda \ell}$						
$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f = \frac{x_f}{V_{Tot}}$						
$[\text{Fe}^{3+}]_f = \frac{n_i(\text{Fe}^{3+}) - x_f}{V_{Tot}}$						
$[\text{SCN}^-]_f = \frac{n_i(\text{SCN}^-) - x_f}{V_{Tot}}$						
$Q_{req} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f c^0}{[\text{Fe}^{3+}]_f [\text{SCN}^-]_f}$						

2. Questions

1. Réaliser 2 des 6 solutions en mettant en œuvre le protocole 2.
2. Faire le spectre d'Absorbance d'une solution.
3. Cliquer sur conserver la courbe.
4. Justifier qu'il faudra mesurer l'absorbance A à 440 nm. Mesurer l'absorbance de cette solution.

Le complexe qui donne la couleur rouge à la solution a un maximum d'absorbance autour de 440-450 nm. On travaille à cette longueur d'onde car le fer III n'absorbe pas à cette longueur d'onde et que c'est là qu'on a le plus de précision.

5. Mesurer les valeurs des absorbances dans le tableau en allant chercher les solutions manquantes chez les autres groupes. Ne pas oublier de conserver la courbe à chaque fois pour avoir un faisceau de courbe.

Mettre faisceau de courbe d'Elsa et Noélie

6. Donner l'expression littérale de $n_i(\text{Fe}^{3+})$ et $n_i(\text{SCN}^-)$.

$$n_i(\text{Fe}^{3+}) = C_1 \times V(\text{Fe}^{3+}) \quad ; \quad n_i(\text{SCN}^-) = C_2 \times V(\text{SCN}^-)$$

7. *Calculer les quantités de matières initiales pour les 6 solutions et remplir le tableau.

Voir Tableau.

8. Calculer l'avancement final x_f pour les 5 solutions.
9. Compléter le tableau.

Solution	S1	S2	S3	S4	S5	S6
V(Fe ³⁺) (mL)	20	10	20	5	10	5
V(SCN ⁻) (mL)	5	20	10	10	10	20
V_tot (mL)	50	50	50	50	50	50
Quantité de matière des ions Fe ³⁺ dans l'état initial : $n_i(\text{Fe}^{3+})$ mol	2,00E-04	1,00E-04	2,00E-04	5,00E-05	1,00E-04	5,00E-05
Quantité de matière des ions SCN ⁻ dans l'état initial : $n_i(\text{SCN}^-)$ mol	5,00E-06	2,00E-05	1,00E-05	1,00E-05	1,00E-05	2,00E-05
Absorbance A (remplacer les valeurs)	0,3	0,78	0,59	0,21	0,38	0,42
$x_f = (AV_{\text{tot}}) / (\epsilon \lambda l)$	1,88E-06	4,88E-06	3,69E-06	1,31E-06	2,38E-06	2,63E-06
$[\text{Fe}(\text{SCN})^{(2+)}]_f = x_f / V_{\text{Tot}}$	3,75E-05	9,75E-05	7,38E-05	2,63E-05	4,75E-05	5,25E-05
$[\text{Fe}^{3+}]_f = (n_i(\text{Fe}^{3+}) - x_f) / V_{\text{Tot}}$	3,96E-03	1,90E-03	3,93E-03	9,74E-04	1,95E-03	9,48E-04
$[\text{SCN}^-]_f = (n_i(\text{SCN}^-) - x_f) / V_{\text{Tot}}$	6,25E-05	3,03E-04	1,26E-04	1,74E-04	1,53E-04	3,48E-04
$Q_{\text{req}} = ([\text{Fe}(\text{SCN})^{(2+)}]_f \cdot c^0) / ([\text{Fe}^{3+}]_f [\text{SCN}^-]_f)$	151	169	149	155	160	159

moyenne de Q_r	157
ecart type	7,3
u	3,0
u relatif	1,90062538
z	0,40078424

10. Justifier que pour les 6 solutions, le système a atteint un état d'équilibre.

La couleur de la solution n'évolue plus le système est à l'équilibre.

11. Pour chacune des solutions, calculer le quotient de réaction noté Q_{req} dans l'état d'équilibre (état final).

Voir Tableau.

12. Calculer la moyenne ainsi que l'incertitude type sur cette moyenne : $u(Q_{\text{moy}}) = \frac{s}{\sqrt{N}}$.

Voir Tableau.

13. Proposer une explication au fait que le quotient de réaction Q_{req} dans l'état d'équilibre est appelé constante d'équilibre notée K .

On remarque que la constante Q est justement une constante et qu'elle ne dépend pas de l'état initial mais seulement de l'état final d'équilibre. C'est donc assez logiquement qu'on l'appelle constante d'équilibre.

14. La valeur de référence est $K = 10^{2,2}$ à 25 °C, calculer $z = \frac{|Q_{moy}-K|}{u(Q_{moy})}$. La valeur obtenue est-elle compatible avec la référence.
15. On a donc $Q = 157 \pm 8$ ce qui donne une incertitude relative de 2%. La comparaison avec la valeur théorique de 158 donne un $z = 0,4$. Les mesures sont compatibles avec la valeur théorique donnée pour 25°C !

Document 5 : Protocole 3

- Dans un bécher, introduire 10,0 mL d'une solution S.
- Ajouter une pointe de spatule de nitrate de fer(III). Agiter pour dissoudre le solide.
- Observer l'évolution de la couleur de la solution.

16. Réaliser le protocole 3. Déterminer le sens d'évolution de la transformation (sens direct ou sens inverse).

L'ajout entraîne une coloration rouge plus soutenue. La réaction a été déplacée dans le sens direct (vers la droite).

17. Calculer le quotient de réaction dans le nouvel état initial, noté Q_{ri} puis le comparer au quotient de réaction à l'état d'équilibre K .

On obtient $Q_{ri} < K$.

18. *Formuler une hypothèse permettant de prévoir le sens d'évolution d'une transformation en comparant Q_{ri} et K .

Si $Q_{ri} < K$ le système évolue dans le sens direct.

Si $Q_{ri} > K$ elle évolue dans le sens indirect.

Si $Q_{ri} = K$ elle n'évolue plus, le système est à l'équilibre.

Références

Terminale spé Hachette 2020

Terminale spé Belin 2020

Livre scolaire 2020