

Equilibre chimique

Quotient de réaction - Constante d'équilibre

Le matériel utilisé sera rincé à l'eau distillée avant et après chaque manipulation.
On devra détailler et justifier tous les calculs.

1- Introduction

Une transformation chimique peut s'arrêter parce que le réactif limitant est intégralement consommé, mais certaines transformations s'arrêtent alors que le réactif limitant est encore présent dans le milieu réactionnel. Au cours de telles transformations, les concentrations des réactifs et des produits évoluent jusqu'à atteindre un état d'équilibre macroscopique final. À l'état d'équilibre, la composition du milieu réactionnel n'évolue plus, les réactifs et les produits coexistent.

2- Réaction totale ou non totale

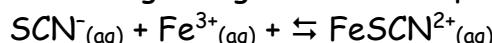
Lorsque le réactif limitant d'une transformation chimique est entièrement consommé, la transformation est dite totale.

Dans l'équation de la réaction, il apparaît une simple flèche →.

Lorsque le réactif limitant n'est pas entièrement consommé, la transformation est non totale (ou limitée). On l'indique dans l'équation par le symbole ⇌ qui indique un équilibre chimique.

2.1- Réaction de complexation des ions fer(III) par les ions thiocyanate

Les ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ forment instantanément avec les ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$ l'espèce $\text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ qui donne une coloration rouge sang à la solution qui la contient selon l'équation:



2.2- Protocole

Etape 1 - Préparer 4 tubes à essais identiques, contenant chacun les solutions suivantes:

- S1 - 2,0mL de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) à $5,0\text{mmol.L}^{-1}$
- S3 - 2,0mL de sulfate de fer(III) ($2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$) à $5,0\text{mmol.L}^{-1}$

Etape 2 - Modification du système chimique par ajout de réactif:

- Tube 1 - Ajouter 1,0mL d'eau distillée (tube de référence).
- Tube 2 - Ajouter 1,0mL de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$) à $50,0\text{mmol.L}^{-1}$.
- Tube 3 - Ajouter 1,0mL de sulfate de fer(III) ($2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$) à $50,0\text{ mmol.L}^{-1}$.

2.2- Exploitation

- Mettre en œuvre le protocole précédent. Prendre une photo des tubes à la fin de l'étape 1 et à la fin de l'étape 2.
- Calculer les quantités de matière initiales $n(SCN^-)_0$ de Thiocyanate de potassium ($K^+ + SCN^-$) et $n(Fe^{3+})_0$ de sulfate de fer(III) ($2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$) de chacun des deux réactifs mis en présence à l'étape 1.
- A l'étape 1, Les réactifs ont-ils été introduits dans des conditions stœchiométriques? Justifier.
- Quelle est l'espèce chimique mise en évidence lors de l'ajout de solution de Thiocyanate de potassium ($K^+ + SCN^-$) à l'étape 2?
- Que se passe-t-il lors de l'ajout de solution de sulfate de fer(III) ($2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$) à l'étape 2?
- Valider le caractère non total de la transformation qui a lieu lors de l'étape 1 en justifiant.

3- Taux avancement en fonction des conditions initiales

La transformation précédente est une réaction non totale.

L'objectif de cette partie est de calculer le taux d'avancement pour plusieurs conditions initiales.

Pour cela on devra calculer l'avancement maximal théorique x_{max} avec les données théoriques, puis l'avancement expérimental x_f en mesurant l'absorbance de la solution lorsque la réaction est terminée.

3.1- Spectre d'absorbance des solutions

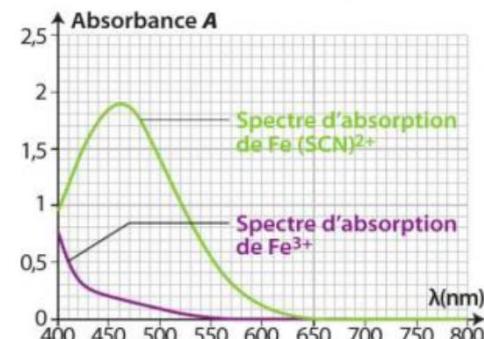
L'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration suivant la loi de Beer Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

| |
|---|
| A : Absorbance de la solution ϵ : Coefficient d'absorption molaire de la solution ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) l : Largeur de la cuve ($l=1cm$) C : Concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$) |
|---|

Les spectres d'absorption d'une solution contenant les ions fer (III) $Fe^{3+}_{(aq)}$ et d'une solution contenant les ions thiocyanate $SCN^-_{(aq)}$ donnent une coloration jaune à la solution qui les contient.

- Justifier le fait de mesurer l'absorbance de la solution à 550nm plutôt qu'au maximum d'absorbance.



3.2- Protocole

Afin d'étudier la réaction entre les ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et les ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$, six solutions S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 et S_6 sont préparées.

Chaque solution est préparée dans un tube à essais.

Dans chaque tube à essais, à l'aide des trois burettes graduées préalablement rincées et chargées avec les solutions, introduire:

- Un volume V_1 de solution de sulfate de fer (III) de concentration $C_1=5,0\text{mmol.L}^{-1}$.
- Un volume V_2 de solution de thiocyanate de potassium de concentration $C_2=5,0\text{mmol.L}^{-1}$.
- Un volume V_3 d'eau.

Tous les tubes ont un volume total de 10mL.

Préparer le spectrophotomètre ou le colorimètre pour les mesures d'absorbances à 550 nm.

- Mettre en œuvre le protocole afin de mesurer l'absorbance de chaque solution préparée à la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$.
- Compléter le tableau ci-dessous.

| Tube | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------|---|---|---|---|---|---|
| V_1 (mL) | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| V_2 (mL) | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| V_3 (mL) | 8 | 7 | 6 | 6 | 7 | 6 |
| A | | | | | | |

2.2- Exploitation

Recopier et compléter le tableau d'avancement ci-dessous associé à cette transformation.

| Equation de la réaction | Fe^{3+} | + | SCN^- | \rightleftharpoons | FeSCN^{2+} |
|---------------------------------------|------------------|---|----------------|----------------------|---------------------|
| Etat initial ($t=0$) | | | | | |
| Etat intermédiaire Avancement x | | | | | |
| Etat final Avancement x_f | | | | | |
| Etat maximum Avancement x_{\max} | | | | | |

- Montrer à l'aide de la loi de Beer-Lambert et du tableau d'avancement pour $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ que l'avancement final x_f est donnée par la relation: $x_f = \frac{V_{\text{tot}} \cdot A}{\epsilon \cdot l}$.

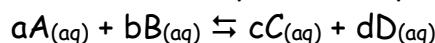
- Donner les expressions littérales permettant de calculer:
 - Les quantités initiales n_{01} en ions Fe^{3+} et n_{02} en ions SCN^- , en fonction de c , V_1 ou V_2 et V_{tot} .
 - La concentration $[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{éq}}$ en $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ à l'équilibre, en fonction de x_f et V_{tot} .
 - Les concentrations à l'équilibre $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}$ en ions Fe^{3+} et $[\text{SCN}^-]_{\text{éq}}$ en ions SCN^- , en fonction de n_{01} ou n_{02} et x_f .
- Calculer les quantités de matière initiales n_{01} et n_{02} des réactifs dans chaque tube à essais.
- Dans le fichier Excel nommé "Equilibre Eleves.xls" à télécharger compléter la ligne 5 avec les absorbances mesurées pour chacun des tubes. De même, compléter les lignes 6 et 7 du tableur avec les valeurs des quantités initiales n_{01} et n_{02} des réactifs.
- D'après les résultats obtenus dans les lignes 14, 15 et 16, que peut-on dire de l'avancement final et du taux d'avancement ($\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$)?
- Restent-ils constants quelque soient les conditions initiales?
- Vérifier, en faisant vous-même le calcul, le taux d'avancement de la transformation affiché par le tableur pour le tube 2.

4- Quotient de réaction à l'équilibre - Q_r

On veut trouver une grandeur qui ne dépend pas des conditions initiales afin de caractériser une transformation non totale.

Pour le calcul du quotient de réaction Q_r on ne prend en compte que les espèces dissoutes en solution. On ne considère pas le solvant ni les solides ni les gaz.

Considérons une réaction chimique en solution aqueuse d'équation:



Pour un état donné du système étudié, le quotient de réaction Q_r s'écrit:

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

Q_r: Quotient de réaction (sans unité)
[A] et [B]: Concentration des réactifs (mol.L⁻¹)
a et b: Coefficients stœchiométriques des réactifs
[C] et [D]: Concentration des produits (mol.L⁻¹)
c et d: Coefficients stœchiométriques des produits
c⁰: Concentration standard (c⁰=1 mol.L⁻¹)

- Malgré des conditions initiales très différentes que dire du quotient de réaction Q_r à l'équilibre?
- Expliquer le fait que le quotient de réaction $Q_{r,\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre est appelé constante d'équilibre et est notée K .
- Indiquer si $Q_{r,\text{éq}} = K$ dépend de la composition initiale du système ou s'il est spécifique à une réaction en particulier.