

**AE : Notion d'équilibre chimique**  
**(en terminale spécialité PC)**

<b>Thème</b> : Constitution et transformation de la matière	<b>Sous-thème</b> : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique
---	--

**Objectifs principaux de l'activité expérimentale :**

- Mettre en évidence la notion de transformation non totale.
- Introduire la notion d'équilibre dynamique
- Déterminer la valeur du quotient de réaction final par spectrophotométrie, étudier l'influence de la composition initiale du système

**Notions et contenus :**

Etat final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique.  
Modèle de l'équilibre dynamique.

Quotient de réaction  $Q_r$ .

**Objectifs attendus :**

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.

**Compétences :**

REA et VAL

**Pré-requis :**

- Tableau d'évolution et notion d'avancement.
- Notion de réactif limitant
- Loi de Beer-Lambert
- Réaction d'oxydoréduction

**Liste matériel :**

Au bureau :

- solution de sulfate de fer (III) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions fer (III) **acidifié à l'acide sulfurique à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**  + 2 béchers verseurs
- Solution de thiocyanate de potassium de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  **acidifié à l'acide sulfurique à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**  + 2 béchers verseurs
- solution de sulfate de fer (III) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  **acidifié à l'acide sulfurique à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**  + 2 béchers verseurs
- solution de thiocyanate de potassium de concentration  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  **acidifié à l'acide sulfurique à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**  + 2 béchers verseurs
- solution d'acide sulfurique de concentration  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- papier essuie tout
- recharge d'eau distillée
- béchers de récupération

Elèves : salle de chimie

- gants et lunettes
- 3 béchers en verre identiques de 100 mL
- 4 béchers TPX
- 1 bécher poubelle
- 1 baguette en verre
- 2 éprouvettes de 50 mL
- 2 éprouvettes de 10 mL
- 1 pissette d'eau distillée
- 4 fioles jaugées de 50,0 mL
- 1 pipette jaugée de 5,0 mL
- 1 pipette graduée de 5,0 mL
- 1 pipette compte-goutte
- spectrophotomètre avec cuves
- 5 béchers en verre de 50 mL
- 1 pipette jaugée de 10,0 mL
- 1 pipette jaugée de 15,0 mL
- 1 pipette jaugée de 20,0 mL
- 1 pipette jaugée de 25,0 mL
- 1 propipette

# AE : Notion d'équilibre chimique

## Objectifs expérimentaux :

- 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.

## Compétence expérimentale mises en œuvre :

### Réaliser :

- ❖ **REA** : Réaliser un dispositif expérimental, suivre un protocole donné.
- ❖ **REA** : Réaliser une représentation graphique.

### Valider :

- ❖ **VAL** : Exploiter et interpréter des observations.
- ❖ **VAL** : Exploiter et interpréter des mesures.

## I. Contexte

Les réactions de dégradations moléculaires de l'acide cyanhydrique HCN présent dans la fumée de cigarettes produisent des ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , 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  $\text{mmol.L}^{-1}$ . Chez les fumeurs, on peut rencontrer des concentrations voisines de 6,0  $\text{mmol.L}^{-1}$ . Elle devient significative à partir de 4,0  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

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  $\text{FeSCN}^{2+}$  dont on peut déterminer la concentration par spectrophotométrie.

**La transformation mise en jeu est-elle totale ?**

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

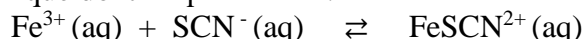


## II. Transformation totale ou non ?

### 1) Documents

#### Doc1. Synthèse des ions colorés thiocyanatofer (III)

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



Les ions  $\text{FeSCN}^{2+}$  donnent une coloration rouge sang à la solution qui les contient.

En milieu acide, aucune autre transformation n'est observée.



## Doc2. Quelques 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).

## Doc3. Matériel et produits mis à disposition

- gants et lunettes
- 3 béchers en verre identiques de 100 mL
- 2 béchers TP X
- 1 bécher poubelle
- 1 baguette en verre
- 2 éprouvettes de 50 mL
- 2 éprouvettes de 10 mL
- 1 pissette d'eau distillée
- solution de sulfate de fer (III) ( $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}), 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions fer (III)
- solution de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}), \text{SCN}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### 2) Protocole expérimental

- Préparer dans un bécher un mélange de 30 mL de la solution de sulfate de fer (III) et 30 mL de la solution de thiocyanate de potassium.
- 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.

### 3) Exploitation des observations

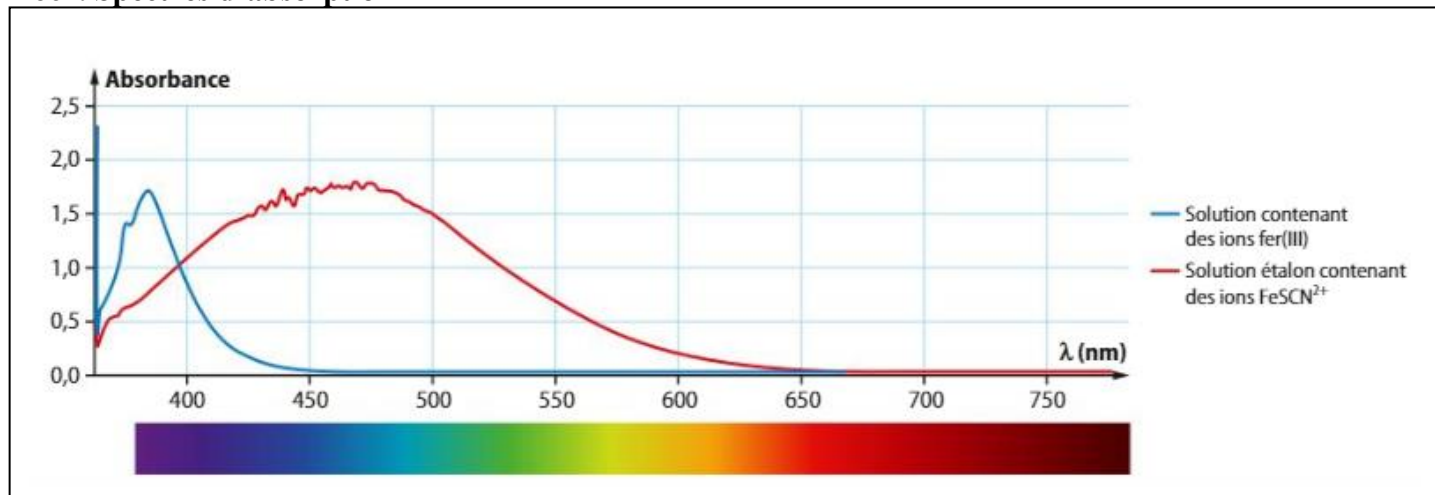
- Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution de sulfate de fer (III) dans le 2<sup>ème</sup> bécher.
- Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution de thiocyanate de potassium dans le 3<sup>ème</sup> bécher.
- Déterminer le caractère total ou non de la transformation qui a eu lieu

APPEL N°1	Appeler le professeur pour vérification.	VAL	
			

## III. Détermination de la constante d'équilibre d'une transformation chimique

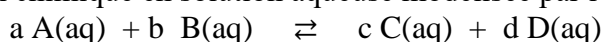
### 1) Documents

## Doc1. Spectres d'absorption



## Doc2. Complément scientifique

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



où  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les nombres 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 :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

où les concentrations sont exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

## Doc3. Matériel et produits mis à disposition

- gants et lunettes
- 3 béchers en verre de 100 mL
- 5 béchers en verre de 50 mL
- 4 béchers TPX
- 1 bécher poubelle
- 1 baguette en verre
- 4 fioles jaugées de 50,0 mL
- 1 pipette jaugée de 5,0 mL
- 1 pipette graduée de 5,0 mL
- 1 pipette jaugée de 10,0 mL
- 1 pipette jaugée de 15,0 mL
- 1 pipette jaugée de 20,0 mL
- 1 pipette jaugée de 25,0 mL
- 1 propipette
- 1 pipette compte-goutte
- 1 pissette d'eau distillée
- solution de sulfate de fer (III) ( $2 \text{Fe}^{3+}(aq)$ ,  $3 \text{SO}_4^{2-}(aq)$ ) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions fer (III)
- solution de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+(aq)$ ,  $\text{SCN}^-(aq)$ ) de concentration  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+(aq)$ ,  $\text{SCN}^-(aq)$ ) de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution d'acide sulfurique de concentration  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- spectrophotomètre avec cuves

## 2) Protocoles expérimentaux

### a) Réalisation d'une échelle de teinte en ions thiocyanatofer (III) : $\text{FeSCN}^{2+}$

- 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  $V_{\text{Fe}}$  de solution de sulfate de fer de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions fer (III)
  - ❖ puis un volume  $V_{\text{SCN}}$  de solution de thiocyanate de potassium de concentration  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - ❖ compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec la solution d'acide sulfurique de concentration  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Composition des solutions-étalons	E <sub>1</sub> [FeSCN <sup>2+</sup> ] = $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}$	E <sub>2</sub> [FeSCN <sup>2+</sup> ] = $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$	E <sub>3</sub> [FeSCN <sup>2+</sup> ] = $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$	E <sub>4</sub> [FeSCN <sup>2+</sup> ] = $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$
V <sub>Fe</sub> en mL	1,0	2,0	3,0	4,0
V <sub>SCN</sub> en mL	5,0	5,0	5,0	5,0
Absorbance				

- 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 :  $A = f([\text{FeSCN}^{2+}])$

APPEL N°2	<b>Appeler le professeur pour vérification.</b>	REA
		

### b) Etude quantitative de la transformation chimique

- Réaliser les mélanges ci-dessous en utilisant une solution de thiocyanate de potassium de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et la solution de sulfate de fer (III) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions fer (III).

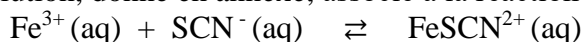
Mélange	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>
Volume V <sub>Fe</sub> en mL	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0
Volume V <sub>SCN</sub> en mL	10,0	15,0	20,0	25,0	25,0
Quantité de matière n <sub>Fe,i</sub> d'ions Fe <sup>3+</sup> dans l'état initial en μmol	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$
Quantité de matière n <sub>SCN,i</sub> d'ions SCN <sup>-</sup> dans l'état initial en μmol	$2,0 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^1$
A					
[FeSCN <sup>2+</sup> ] <sub>f</sub> en mmol.L <sup>-1</sup>					
x <sub>f</sub> en μmol					
Q <sub>r,f</sub>					

- Mesurer l'absorbance de chaque mélange à la longueur d'onde de 580 nm.  
Compléter la ligne du tableau correspondante.
- A l'aide de la courbe d'étalonnage, en déduire la concentration [FeSCN<sup>2+</sup>]<sub>f</sub> des ions thiocyanatofer (III) dans l'état final de chaque mélange.  
Compléter la ligne du tableau correspondante.

## 3) Exploitation des mesures

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

b) i) Compléter le tableau d'évolution, donné en annexe, associé à la réaction d'équation :



ii) Montrer que l'avancement final de chaque mélange M<sub>i</sub> est donné par la formule :

$$x_f = [\text{FeSCN}^{2+}]_f \times V \text{ où } V \text{ est le volume total du mélange } M_i.$$

Compléter la ligne du tableau ci-dessus correspondante.

- c) **i)** Ecrire 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  $n_{Fe}$ ,  $n_{SCN}$ ,  $x_f$  et  $V$ .  
**ii)** Pour chaque mélange  $M_i$ , calculer cette valeur.  
 Compléter la ligne du tableau ci-dessus correspondante.
- d) **i)** Afficher et modéliser la courbe  $Q_{r,f} = f(x_f)$ .  
**ii)** Analyser la courbe obtenue et conclure.

APPEL N°3	<b>Appeler le professeur pour vérification.</b>			VAL
				

### Annexe

Equation chimique				
Etat du système	Avancement			
Etat initial	$x = 0$			
Etat intermédiaire	$x$			
Etat final	$x_f$			

## Remarques à destination des professeurs

### Choix du TP

La grande majorité des équipes auteurs des manuels de terminale spécialité physique-chimie ont choisi d'illustrer ces deux compétences expérimentales attendues par deux expériences distinctes.

Pour la première « caractère non totale d'une transformation », ce peut-être une proposition qualitative ou quantitative.

- Mesure d'absorbance ou analyse par tests d'identification du mélange réactionnel lors d'une réaction entre les ions  $\text{Ag}^+$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Analyse de divers mélanges réactionnels entre les ions fer (III) et les ions thiocyanate avec formation du des ions colorés thiocyanatofer (III) :  $\text{FeSCN}^{2+}$ .

Pour la seconde « détermination du quotient de réaction à l'état final » :

- Mesures conductimétriques ou pH-métriques pour une réaction acido-basique sachant que l'étude du  $K_a$  est prévue après dans le programme.
- Mesures d'absorbance pour une réaction d'oxydo-réduction. Cette orientation s'articule logiquement avec la suite du programme qui traite des piles. La réaction choisie à chaque fois est celle entre les ions fer III et les ions thiocyanate en milieu acide avec formation ions colorés thiocyanatofer (III) :  $\text{FeSCN}^{2+}$ .

On peut aussi opter pour un TP qui réunit les deux (gain de temps dans la progression), c'est le choix d'un TP proposé par un collègue du GTP et qui a pu le tester.

Le TP proposé reprend ses conditions expérimentales.