

# 9.TP1 - Equilibre chimique et constante d'équilibre

## Compétences travaillées :

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- 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.

### Matériel : Bureau

Flacon compte-gouttes avec solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 0,1 mol·L<sup>-1</sup>  
 Flacon compte-gouttes avec solution de NaCl à 0,10 mol·L<sup>-1</sup>  
 Flacon compte-gouttes avec solution de thiocyanate de potassium à 0,1 mol·L<sup>-1</sup>  
 500 mL de solution de nitrate d'argent à 0,10 mol·L<sup>-1</sup>  
 500 mL de solution de sel de Mohr à 0,10 mol·L<sup>-1</sup> en Fe<sup>2+</sup>  
 250 mL de solution 5,0 mmol·L<sup>-1</sup> en SCN<sup>-</sup> (par exemple solution de thiocyanate de potassium)  
 250 mL de solution 5,0 mmol·L<sup>-1</sup> en Fe<sup>3+</sup> (par exemple solution acidifiée de nitrate ferrique)  
 250 mL de solution d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique à 0,10 mol·L<sup>-1</sup>  
 Cuves pour les colorimètres  
 Réserve de tubes à essais (environ 6 par groupes en plus) + bassine pour les tubes sales  
 Réserve d'eau distillée  
 Gants et lunettes de protection

### Élèves

4 béchers de 50 ou 75 mL ou 100 mL  
 2 pipettes graduées de 10 mL  
 1 propipette  
 1 pissette d'eau distillée  
 1 verre à pied  
 1 support avec 6 tubes à essai  
 1 bouchon  
 1 nécessaire pour colorimétrie :  
 1 colorimètre  
 1 filtre (λ = 470 nm)  
 2 fils de connexion  
 1 multimètre

**Attention : toutes les espèces chimiques devront être recyclées !**

## I - Mise en évidence d'un équilibre chimique

### 1 - Données

#### a - Tests caractéristiques de quelques ions

Ion testé	Ion fer (II) Fe <sup>2+</sup>	Ion argent Ag <sup>+</sup>	Ion fer (III) Fe <sup>3+</sup>
Réactif	Quelques gouttes de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium	Quelques gouttes de solution de chlorure de sodium	Quelques gouttes de solution de thiocyanate de potassium
Résultats si le test est positif	Formation d'un précipité bleu foncé	Formation d'un précipité blanc	Formation d'un précipité rouge

 Fait par le professeur au bureau : Dans trois tubes à essais, réaliser les trois tests avec des solutions qui contiennent les ions à tester afin de constituer des tubes témoins.

#### b - Solution de sel de Mohr :

Le sel de Mohr est un solide ionique hydraté de formule chimique (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. Il est formé d'ions fer (II), d'ions ammonium et d'ions sulfate. Le sel de Mohr mis en solution libère des ions ferreux Fe<sup>2+</sup>.

#### c - Couples oxydant/réducteur

Les couples mis en jeu sont : Ag<sup>+</sup> / Ag et Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>.

### 2 - But de la manipulation

On souhaite déterminer si la réaction entre les ions argent Ag<sup>+</sup>(aq) et les ions fer II Fe<sup>2+</sup>(aq) est une transformation totale.

Q1 : Ecrire l'équation d'oxydo-réduction entre l'ion fer (II) et l'ion argent.

### 3 - Protocole

Vous disposez des deux solutions suivantes : - solution de nitrate d'argent de concentration C = 0,10 mol·L<sup>-1</sup> ;  
 - solution de sel de Mohr de concentration C' = 0,10 mol·L<sup>-1</sup>.

 Préparer les trois mélanges suivants dans trois petits béchers :

Mélange	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
Solution de nitrate d'argent	V <sub>1</sub> = 2,5 mL	V <sub>2</sub> = 5,0 mL	V <sub>3</sub> = 10,0 mL
Solution de sel de Mohr	V' <sub>1</sub> = 5,0 mL	V' <sub>2</sub> = 5,0 mL	V' <sub>3</sub> = 5,0 mL

 Pour chaque mélange, réaliser les trois tests : - mettre quelques gouttes du mélange dans un tube à essais ;  
 - ajouter une goutte du réactif correspondant à l'ion à tester.

### 4 - Questions

Q2 : Pour chaque mélange, calculer les quantités de matières de réactif introduit et identifier le réactif limitant.

Q3 : A partir des résultats expérimentaux, indiquer si la réaction entre les ions argent et les ions fer (II) est totale ou non totale. Quel symbole faut-il utiliser pour l'écriture de l'équation de la réaction ?

Q4 : La composition initiale du mélange a-t-elle une influence sur le caractère total ou non total de la réaction ?

**II - Détermination d'une constante d'équilibre**

**1 - But de la manipulation**

Les ions fer (III)  $Fe^{3+}$  réagissent avec les ions thiocyanate  $SCN^-$  pour former une espèce chimique colorée de formule  $Fe(SCN)^{2+}$ . L'équation de la réaction qui se produit est  $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$ .

On souhaite déterminer expérimentalement la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

**Q5 :** Ecrire l'expression du quotient de réaction  $Q_r$  puis de la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction.

**2 - Protocole**

**a - Réalisation des mélanges**

Vous disposez des solutions suivantes :

- solution  $S_1$  contenant les ions fer (III)  $Fe^{3+}$  à la concentration  $c_1 = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- solution  $S_2$  d'acide nitrique ;
- solution  $S_3$  contenant les ions thiocyanate à la concentration  $c_3 = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

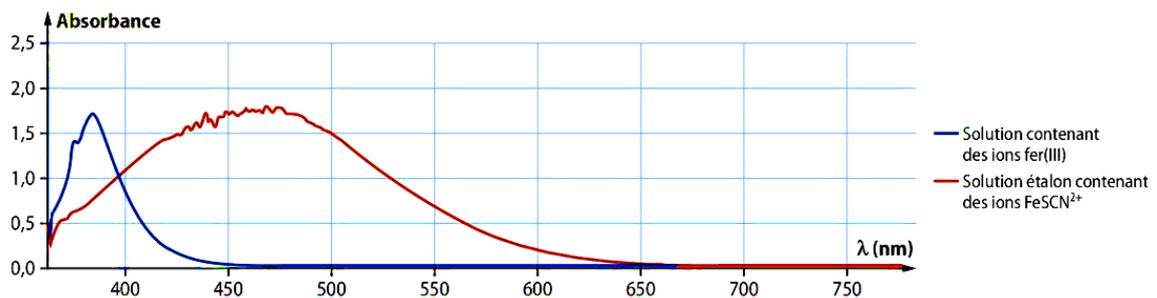
 Dans 5 tubes à essais, réaliser les mélanges suivants :

Tube	1	2	3	4	5
Volume $V_1$ de solution $S_1$ ( $Fe^{3+}$ )	1	1	1	2	3
Volume $V_2$ de solution d'acide nitrique	3 mL				
Volume $V_3$ de solution $S_3$ ( $SCN^-$ )	3	2	1	1	1
Volume $V_4$ d'eau distillée	3	4	5	4	3

Agiter le contenu des tubes et attendre 10 min.

**b - Préparation du colorimètre**

On donne ci-dessous les spectres d'absorbance des ions  $Fe^{3+}$  et du complexe  $Fe(SCN)^{2+}$ .



**Q6 :** Donner deux arguments pour justifier que l'on travaille avec le filtre de longueur d'onde 470 nm.

 Etalonner le colorimètre.

 Mesurer l'absorbance des milieux réactionnels des 5 tubes.

**3 - Exploitation des résultats**

On admettra également qu'à cette longueur d'onde :  $A = k \cdot [Fe(SCN)^{2+}]$  avec  $k = 9080 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q7 :** Calculer les quantités de matière initiales, puis les concentrations initiales  $[Fe^{3+}]_0$  et  $[SCN^-]_0$  dans le mélange.

**Q8 :** Construire le tableau d'avancement pour la réaction étudiée.

**Q9 :** En déduire les expressions de  $[Fe(SCN)^{2+}]_f$ ,  $[Fe^{3+}]_f$  et  $[SCN^-]_f$  en fonction de  $A_f$ ,  $k$ ,  $V$  et des concentrations initiales.

**Q10 :** Donner l'expression de  $K$ .

**Q11 :** Calculer  $K$  pour chaque tube.

Tube	1	2	3	4	5
$[Fe^{3+}]_0$					
$[SCN^-]_0$					
$A$					
$A/k$					
$[Fe(SCN)^{2+}]_f$					
$[Fe^{3+}]_f$					
$[SCN^-]_f$					
$K$					

**Q12 :** Peut-on considérer que la constante d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système ?