

Activité expérimentale : Sens d'évolution spontanée d'un système chimique

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique | |
| État final d'un système siège d'une transformation non totale : état d'équilibre chimique. Quotient de réaction Q_r . Système à l'équilibre chimique: constante d'équilibre $K(T)$. Critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique. | <i>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.</i> <i>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.</i> |

La présence d'ion thiocyanate SCN^- dans l'organisme révèle une intoxication à l'ion cyanure ($C\equiv N^-$). L'ajout d'ion fer III dans un échantillon d'urine donne une teinte rouge si le test est positif. Cette transformation chimique est non totale car les réactifs et les produits coexistent alors que le système n'évolue plus : le système est dans un état d'équilibre.



➤ Comment quantifier cet état d'équilibre ?

On étudie la réaction entre l'ion fer III Fe^{3+} et l'ion thiocyanate SCN^- . Il se forme l'ion thiocyanatofer III $FeSCN^{2+}$ de couleur rouge. Pour cela on réalise 4 mélanges réactionnels différents.

Document 1 : Protocole :

- Introduire la solution de nitrate de fer III à l'aide d'une pipette jaugée dans une fiole jaugée de volume $V = 50,0$ mL.
- Ajouter dans la fiole la solution de thiocyanate de potassium l'aide de la burette graduée.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'acide nitrique.
- Boucher et homogénéiser.
- Verser le mélange dans un bécher numéroté, puis mesurer son absorbance après avoir réalisé le « blanc » à $\lambda = 580$ nm.

Document 2 : Quotient de réaction

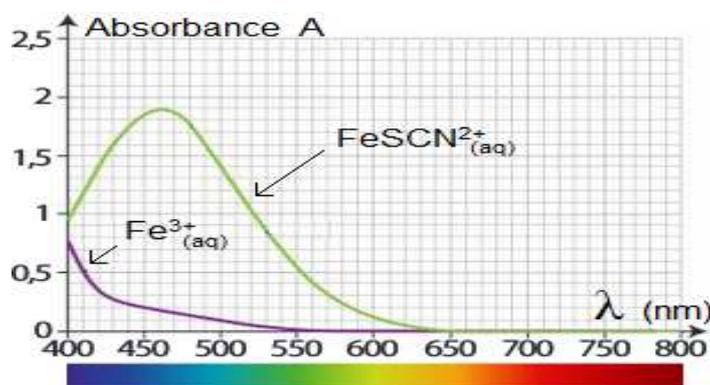
On considère une réaction d'équation : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$\text{Le quotient de réaction } Q_r \text{ est défini par : } Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{d^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{a^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{b^0}\right)^b}$$

avec $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$: concentration des espèces dissoutes (mol.L^{-1}), a , b , c et d : coefficients stœchiométriques et c^0 : concentration standard égale à 1 mol.L^{-1} .

Document 3 : Données

- Coefficient d'absorption molaire de l'ion $FeSCN^{2+}_{(aq)}$ à 580 nm :
 $\epsilon_{580} = 850 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- Largeur de la cuve : $\ell = 1,0$ cm
- Spectre d'absorption des ions colorés en solution aqueuse
- Constante d'équilibre de la réaction étudiée (à 25°C) : $K = 10^{2,1}$



Document 4 : Matériel

- Spectrophotomètre (spectrovisio) + logiciel multispectro (**onglet : A=f(x)**) sur ordinateur
- Bêchers 50 et 100 mL
- Pipette jaugées 5,0 mL et 10,0 mL
- Burette graduée
- Pissette d'eau distillée
- Fiole jaugée 50,0 mL
- Solution de thiocyanate de potassium $[SCN^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de chlorure de fer III $[Fe^{3+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide nitrique à 0,1 mol.L⁻¹

Questions préalables (S'approprier)

- 1) Écrire l'équation de la réaction étudiée et faire le tableau d'avancement.
- 2) Justifier le choix de la longueur d'onde d'étude.
- 3) Calculer les quantités de matière initiales de Fe³⁺ et SCN⁻ pour les 4 mélanges et compléter le tableau.

Protocole expérimental (Réaliser)

- 4) Réaliser le protocole expérimental du **document 1** et compléter la première ligne du tableau de résultats.

Exploitation (Analyser-Valider)

- 5) À l'aide de la loi de Beer-Lambert, exprimer la concentration en quantité de matière $[FeSCN^{2+}]$ à l'état final.
- 6) Que vaut l'avancement final x_f en fonction de $[FeSCN^{2+}]$ et du volume V ? Calculer sa valeur et compléter le tableau.
- 7) Calculer la valeur de taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ et compléter le tableau. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?
- 8) Exprimer la concentration des trois espèces (Fe³⁺, SCN⁻ et FeSCN²⁺) dans l'état final en fonction de x_f . Justifier que le système est siège d'un équilibre.
- 9) Démontrer que $Q_{r,éq} = \frac{V \times x_f \times c^0}{(n(Fe^{3+})_i - x_f) \times (n(SCN^-)_i - x_f)}$ et calculer sa valeur de $Q_{r,éq}$ et compléter le tableau. Cette valeur, notée K dépend-elle de la composition initiale du système ?
- 10) Calculer sa valeur moyenne, notée K_{exp} . Est-elle cohérente avec la valeur théorique ? Indiquer les éventuelles sources d'erreur.

Tableau de résultats :

| Mélange | ① | | ② | | ③ | | ④ | |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|
| | V (mL) | n (mol) |
| Fe ³⁺ | 5,0 | $n(Fe^{3+})_i =$ | 5,0 | $n(Fe^{3+})_i =$ | 10,0 | $n(Fe^{3+})_i =$ | 10,0 | $n(Fe^{3+})_i =$ |
| SCN ⁻ | 2,0 | $n(SCN^-)_i =$ | 7,0 | $n(SCN^-)_i =$ | 6,0 | $n(SCN^-)_i =$ | 10,0 | $n(SCN^-)_i =$ |
| A | | | | | | | | |
| x_f (mol) | | | | | | | | |
| τ en % | | | | | | | | |
| $Q_{r,éq}$ | | | | | | | | |
| $\log Q_{r,éq}$ | | | | | | | | |

Problème (Raisonnement-Réaliser-Valider)

- On souhaite déterminer comment va évoluer le système chimique si on y ajoute l'un des réactifs.
- 11) Proposer une démarche expérimentale pour répondre à cette problématique.
- 12) La valeur du quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial est-elle supérieure, égale ou inférieure à K ? Justifier qualitativement.
- 13) Sur l'axe ci-dessous, placer $Q_{r,i}$ et proposer un critère permettant de prévoir le sens d'évolution du système chimique.

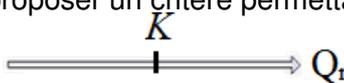


Tableau de valeurs :

| Mélange | ① | | ② | | ③ | | ④ | |
|------------------------|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|
| | V (mL) | n (mol) |
| Fe^{3+} | 5,0 | $n(\text{Fe}^{3+})_i = 10 \cdot 10^{-5}$ | 5,0 | $n(\text{Fe}^{3+})_i = 10 \cdot 10^{-5}$ | 10,0 | $n(\text{Fe}^{3+})_i = 20 \cdot 10^{-5}$ | 10,0 | $n(\text{Fe}^{3+})_i = 20 \cdot 10^{-5}$ |
| SCN^- | 2,0 | $n(\text{SCN}^-)_i = 2,0 \cdot 10^{-5}$ | 7,0 | $n(\text{SCN}^-)_i = 7,0 \cdot 10^{-5}$ | 6,0 | $n(\text{SCN}^-)_i = 6,0 \cdot 10^{-5}$ | 10,0 | $n(\text{SCN}^-)_i = 10 \cdot 10^{-5}$ |
| A | 0,086 | | 0,274 | | 0,354 | | 0,588 | |
| x_f (mol) | $5,1 \cdot 10^{-6}$ | | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | | $2,1 \cdot 10^{-5}$ | | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | |
| τ en % | 25 | | 23 | | 35 | | 35 | |
| $Q_{r,\text{éq}}$ | $1,78 \cdot 10^2$ | | $1,78 \cdot 10^2$ | | $1,48 \cdot 10^2$ | | $1,60 \cdot 10^2$ | |
| $\log Q_{r,\text{éq}}$ | 2,3 | | 2,2 | | 2,2 | | 2,2 | |