



Notion d'équilibre chimique

I. Transformation totale ou non ?

On désire savoir si la transformation entre les ions argent (I) et les ions fer (II) est totale ou non. Pour cela on dispose de deux solutions de concentration en quantité identique C : une solution de nitrate d'argent et une solution de sel de Mohr.

Document 1 : 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 \rightarrow .

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 \rightleftharpoons qui indique un équilibre chimique.

Document 2 : Informations sur les solutions disponibles

Toutes les solutions ont la même concentration en quantité $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Nitrate d'argent : $(\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}))$



Sel de Mohr : contenant des ions fer (II) de formule $(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) ;$

Sulfate de fer (III) : $(2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$



Document 3 : Tests caractéristiques

Un test d'identification d'ion permet de vérifier la présence d'un ion donné dans une solution aqueuse.

Ajout de quelques gouttes d'une solution appelée "réactif" ②

2 à 3 mL de solution à analyser



- Les ions fer (III) réagissent avec une solution de thiocyanate de potassium.
- Les ions fer (II) réagissent avec une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium.
- Les ions argent (I) réagissent avec une solution de chlorure de sodium.

Q1. Réaliser les tests caractéristiques afin de compléter le tableau suivant. Conserver ces tubes témoins.

Ion testé	Solution contenant des ions Ag^+	Solution contenant des ions Fe^{2+}	Solution contenant des ions Fe^{3+}
Réactif			
Observation			

On désire savoir si la transformation entre les ions argent (I) (couple $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$) et les ions fer (II) (couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$) est totale ou non.

Q2. Écrire la demi-équation d'oxydation des ions fer (II), puis celle de réduction des ions argent (I). En déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre les ions argent (I) et les ions fer (II).

- Prélever dans une éprouvette $V_1 = 5 \text{ mL}$ de nitrate d'argent (contenant des ions Ag^+) et dans une autre éprouvette $V_2 = 10 \text{ mL}$ de sel de Mohr (contenant des ions Fe^{2+}).
- Mélanger ces réactifs dans un becher.

Q3. Compléter, avec des valeurs numériques, le tableau d'avancement ci-dessous. On rappelle que les deux solutions de nitrate d'argent et de sel de Mohr ont la même concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Équation					
	Avancement (en millimole)				
État initial	$x = 0$	$n_i \text{Ag}^+ =$	$n_i \text{Fe}^{2+} =$		
En cours	x				
État final	$x_{\text{max}} =$				

Q4. En considérant que la transformation est totale, d'après le tableau d'avancement, quelle espèce chimique est le réactif limitant ?

Q5. Prévoir les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel en fin de transformation.

Q6. Filtrer le mélange réactionnel. Répartir le filtrat dans 3 tubes à essais. Faire les tests caractéristiques pour compléter le tableau suivant.

Justifier chaque réponse par une brève observation.

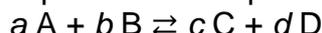
ÉTAT FINAL RÉEL	Présence d'atomes d'argent ?	Oui/Non
		<i>Brève observation</i>
	Présence d'ions argent Ag^+ ?	Oui / Non
	Présence d'ions Fe^{2+} ?	Oui/Non
	Présence d'ions Fe^{3+} ?	Oui/Non

Q7. Conclure quant au caractère total ou non total de la transformation étudiée. Justifier.

II. Quotient de réaction à l'équilibre

Document 4 : Quotient de réaction Q_r

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



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 :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{où les concentrations sont exprimées en mol.L}^{-1}$$

Si A, B, C ou D représente le solvant ou un solide, sa concentration n'est pas définie, elle est remplacée par la valeur 1.

Au cours de la transformation, ce quotient évolue jusqu'à atteindre une valeur finale notée $Q_{r,\text{éq}}$ ou $Q_{r,f}$.

Le quotient de réaction à l'équilibre du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ vaut $Q_{r,\text{éq}} = 1,74 \times 10^{-5}$ à la température de 25°C , on le nomme constante d'acidité.

On souhaite étudier la transformation acido-basique entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'eau qui n'est pas totale.

Q8. Écrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant cette transformation.

Q9. Compléter EN LITTÉRAL le tableau d'avancement suivant, pour un volume V de solution et une concentration C .

Équation					
État initial	$x = 0$	$n_i =$	Excès		
En cours de transformation	x		Excès		
État final	$x = x_f$	$\neq 0$	Excès		

Q10. En utilisant le tableau, donner l'expression de la concentration effective en quantité finale de chacun des réactifs et produits présents, en fonction de x_f l'avancement final, du volume V et éventuellement de C .

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_f =$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}]_f =$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_f =$$

Q11. Établir que l'expression du quotient de réaction dans l'état final en fonction du pH est

$$Q_{r,f} = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{c - 10^{-\text{pH}}}$$

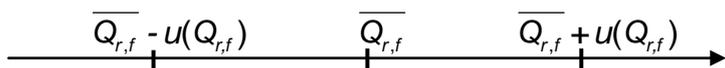
Des élèves ont mesuré le pH de trois solutions aqueuses d'acide éthanóique de concentrations C apportées en quantité différentes. Elles ont été regroupées dans la feuille de calcul ci-dessous.

	$C_1 = 0,0050 \text{ mol.L}^{-1}$		$C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$		$C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	
	5,00E-03		1,00E-02		1,00E-01	
	pH	$Q_{r,f}$	pH	$Q_{r,f}$	pH	$Q_{r,f}$
groupe 1	3,5	2,14E-05	3,4	1,65E-05	2,90	1,61E-05
groupe 2	3,6	1,33E-05	3,3	2,64E-05	2,70	4,06E-05
groupe 3	3,4	3,44E-05	3,4	1,65E-05	3,10	6,36E-06
groupe 4	3,8	5,19E-06	3,5	1,03E-05	2,90	1,61E-05
groupe 5	3,5	2,14E-05	3,3	2,64E-05	2,80	2,55E-05
groupe 6	3,6	1,33E-05	3,7	4,06E-06	2,80	2,55E-05
groupe 7	3,5	2,14E-05	3,6	6,47E-06	3,00	1,01E-05
groupe 8	3,6	1,33E-05	3,4	1,65E-05	2,90	1,61E-05
groupe 9	3,5	2,14E-05	3,3	2,64E-05	2,80	2,55E-05
moyenne		1,8E-05		1,7E-05		2,0E-05
incertitude		3E-06		3E-06		3E-06

Q12. Choisir une valeur du pH et de C afin de vérifier un des calculs de $Q_{r,f}$ du tableur.

Document 5 : Comparaison à une valeur de référence

Compte-tenu des erreurs de mesure sur le pH, on donne les résultats sous forme d'un intervalle de confiance $Q_{r,f} = \overline{Q_{r,f}} \pm u(Q_{r,f})$



Avec $\overline{Q_{r,f}}$ moyenne de la série de mesures et l'incertitude-type $u(Q_{r,f}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$

σ_{n-1} : écart-type expérimental

n : nombre de mesures effectuées

La validation d'une relation à l'aide d'une expérience dépend de l'incertitude-type $u(X)$, où X est la grandeur mesurée et de l'étendue des mesures $|X_{\text{mes}} - X_{\text{théo}}|$.

On peut utiliser le quotient $z = \frac{|X_{\text{mes}} - X_{\text{théo}}|}{u(X)}$, si ce quotient est inférieur ou égal à 2, on peut

valider la relation fournie. Sinon, il faut analyser les sources d'erreurs et modifier le protocole afin d'obtenir des résultats cohérents.

Q13. Pour la solution de concentration C_2 , compléter l'intervalle du quotient de réaction en indiquant des valeurs sur l'axe ci-dessous.



Est-il acceptable de considérer que les valeurs de $Q_{r,f}$ sont les mêmes quelle que soit la concentration C ?

Q14. On rappelle que le quotient de réaction à l'équilibre de l'acide éthanóique vaut $Q_{r,\text{éq}} = 1,74 \times 10^{-5}$ à la température de 25°C. Calculer les z-scores pour chaque solution.

Solution	$c_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$c_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	$c_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
$z = \frac{ \overline{Q_{r,f} \text{ mes}} - Q_{r,f} \text{ théo}}{u(Q_{r,f})}$			

Ces mesures permettent-elles de valider l'expression du quotient de réaction ?

Q15. Calculer l'incertitude-type pour la solution de concentration C_3 . Vérifier alors la valeur de l'incertitude $u(Q_{r,f})$ donnée dans le tableur.