

A – Notion d'équilibre

Mesure de l'absorbance A_3 de la solution S_3 de nitrate de Fer III : $A_3 = 0,281$

Application du protocole de l'énoncé

Mesure de l'absorbance A_0 du filtrat : $A_0 = 0,108$

1/ *Calcul du coefficient d'extinction molaire des ions Fe^{3+} :*

Selon la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l C$

Avec A l'absorbance

ϵ le coefficient d'extinction (ou d'absorption) molaire

l la largeur de la cuve

On doit calculer ϵ pour Fe^{3+} donc l'absorbance est $A_3 = 0,281$

Selon les données $[Fe^{3+}] = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$

La largeur l de la cuve est de 1cm (on conservera cette longueur en cm afin de simplifier les calculs)

Formule : $\epsilon = \frac{A_3}{[Fe^{3+}] * l}$

Application numérique : $\epsilon = \frac{0,281}{0,020 * 1} = 14,05 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

2/ *Selon les données les couples redox qui interviennent sont :*

$Fe^{3+}(aq) / Fe^{2+}(aq)$ et $Ag^+(aq) / Ag(s)$.

Demi-équations :

$Ag^+ + e^- = Ag$

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$

Equation :

$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$

3/ On va réaliser un tableau d'avancement,

Calcul de $n_0(Ag^+)$:

Selon les données et le protocole,

$V_{Ag^+} = 10,0 \text{ mL}$ soit $1,00 * 10^{-2} \text{ L}$

$[Ag^+] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Formule : $n = CV$

Application numérique : $n_0(Ag^+) = 0,10 * 1,00 * 10^{-2} = 1,00 * 10^{-3} \text{ mol}$

Calcul de $n_0(Fe^{2+})$:

Selon les données et le protocole,

$V_{Fe^{2+}} = 10,0 \text{ mL}$ soit $1,00 * 10^{-2} \text{ L}$

$[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Formule : $n = CV$

Application numérique : $n_0(Fe^{2+}) = 0,10 * 1,00 * 10^{-2} = 1,00 * 10^{-3} \text{ mol}$

Tableau d'avancement (on suppose que la réaction est totale):

Equation chimique		$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) + \text{Fe}^{3+} (\text{aq})$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
Etat initial	0	$n_0(\text{Ag}^+) = 1,00 \cdot 10^{-3}$	$n_0(\text{Fe}^{2+}) = 1,00 \cdot 10^{-3}$	0	0
Etat intermédiaire	x	$1,00 \cdot 10^{-3} - x$	$1,00 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
Etat final (cas d'une réaction totale)	$x_f = x_{\max}$	$1,00 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$1,00 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}

On a : $n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Fe}^{2+})$ donc les deux réactifs vont disparaître en même temps : ils sont tous les deux limitants

$$1,00 \cdot 10^{-3} - x_{\max} = 0 \text{ soit } x_{\max} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On peut alors compléter notre tableau avec les valeurs finales :

Etat final (numérique)	$x_f = x_{\max} = 1,00 \cdot 10^{-3}$	0	0	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
------------------------	---------------------------------------	---	---	----------------------	----------------------

4/ A l'état final :

Etat final	x_f	$1,00 \cdot 10^{-3} - x_f$	$1,00 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f
------------	-------	----------------------------	----------------------------	-------	-------

Etant donné que $n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Fe}^{2+})$ x_f de $\text{Ag}^+ = x_f$ de Fe^{2+}

Le volume final $V_f = 20 \text{ mL}$ soit $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

On peut calculer la concentration finale de Fe^{3+} dans le filtrat pour trouver x_f

$$A_0 = 0,108 \quad \varepsilon = 14,08 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{et } l = 1 \text{ cm}$$

On note C_f la concentration finale en Fe^{3+}

$$\text{Formule : } C_f = \frac{A_0}{\varepsilon \cdot l}$$

$$\text{Application numérique : } C_f = \frac{0,108}{14,08 \cdot 1} = 7,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc : $x_f = V_f \cdot C_f$

$$\text{Application numérique : } x_f = 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 7,67 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On a donc à l'état final :

Etat final (numérique)	$x_f = 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 8,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
------------------------	---------------------------	--	---------------------	---------------------	---------------------

5/ Afin de mettre en évidence la présence de Fe^{2+} dans le filtrat **on peut réaliser un test des ions :**
On dispose d'un tube à essai dans lequel on verse un peu de filtrat, on ajoute ensuite 2 ou 3 gouttes d'hydroxyde de sodium.

L'hydroxyde de sodium peut mettre en évidence la présence de plusieurs ions :

Formation d'un précipité	Ion(s) mis en évidence
Vert	Fe^{2+}
Bleu	Cu^{2+}
Orange	Fe^{3+}
Blanc	Zn^{2+} , Al^{3+}

6/ Après ajout de l'hydroxyde de sodium dans le tube à essai, **on obtient un précipité foncé, mélange d'orange et de vert foncé**

On peut donc en déduire que **le filtrat contient des ions Fe^{3+} mais aussi l'un des réactif l'ion Fe^{2+}**

7/L'état d'équilibre chimique pour une réaction correspond à un équilibre **à l'échelle macroscopique, on n'observe pas de changement** (de couleur, d'état...) dans le filtrat et la mesure prolongée de l'absorbance du filtrat (la cuve étant restée un certain temps dans le spectrophotomètre) a montré que l'absorbance n'a pas changé au cours du temps.

A niveau microscopique la réaction chimique se fait dans les deux sens tout en gardant la quantité de produits et de réactifs identique.

8/ A l'état d'équilibre on peut dire **que les vitesses de formations et d'apparitions des réactifs est égale pour maintenir une quantité de réactifs identique au cours du temps.**

B- Constante d'équilibre

1/ Selon les données,

On remarque sur le graphique présentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde que l'ion Fe^{3+} cesse d'absorber à une longueur d'onde d'environ 580nm, le produit de la réaction $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ en revanche absorbe toujours à cette longueur d'onde par conséquent mesurer l'absorbance à 580 nm permettra d'obtenir uniquement une absorbance pour $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ sans risque que cette mesure soit faussée par la présence de Fe^{3+} en solution.

2/Equation de réaction : **$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$**

3/ On notera l'avancement final x_f

On connaît $\epsilon = 510 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $l = 1\text{cm}$, le volume final $V_f = 50 \text{ ml}$ soit $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

Pour chaque solution on va calculer x_f à partir de la concentration en ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ C_f obtenue grâce à l'absorbance mesurée.

Formule : $C_f = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$

Calcul de l'avancement final x_{fA} pour S_A :

$A_A = 0,338$

A.N : $C_{fA} = \frac{0,338}{510 \cdot 1} = 6,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$x_{fA} = C_{fA} \cdot V_f = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Calcul de l'avancement final x_{fB} pour S_B :

$$A_B = 0,615$$

$$\text{A.N : } C_{fB} = \frac{0,615}{510 \times 1} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_{fB} = C_{fB} \times V_f = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Calcul de l'avancement final x_{fC} pour S_C :

$$A_C = 0,567$$

$$\text{A.N : } C_{fC} = \frac{0,567}{510 \times 1} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_{fC} = C_{fC} \times V_f = 5,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Calcul de l'avancement final x_{fD} pour S_D :

$$A_D = 1,016$$

$$\text{A.N : } C_{fD} = \frac{1,016}{510 \times 1} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_{fD} = C_{fD} \times V_f = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4/Pour chaque solution on observe à l'œil nu aucun changement au niveau macroscopique de même l'absorbance de la solution D (préparée par notre groupe) n'a pas changé au cours du temps. On peut donc dire que chaque solution a atteint un état d'équilibre chimique.

5/ Afin de calculer pour chaque solution le quotient de réaction à l'état d'équilibre il faut déterminer les concentration des réactifs à cet état.

On doit donc d'abord calculer la quantité de matière des réactif à l'état d'équilibre en faisant la différence de leur quantité de matière à l'état initial par l'avancement final calculé en question 3 on divise cette différence par le volume final pour obtenir la concentration du réactif à l'état d'équilibre.

On a à l'état initial :

$$[Fe^{3+}] = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[SCN^-] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On a } C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

On note V_f le volume final

$$\text{On sait que : } Q_{r/\text{éq}} = \frac{\frac{[Fe(SCN)^{2+}]_{\text{éq}}}{C^0}}{\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}}{C^0} \times \frac{[SCN^-]_{\text{éq}}}{C^0}}$$

$$Q_{r/\text{éq}} = \frac{\frac{x_f}{V_f \times C^0}}{\frac{nO(Fe^{3+}) - x_f}{C^0 \times V_f} \times \frac{nO(SCN^-) - x_f}{C^0 \times V_f}}$$

$$Q_{r/\text{éq}} = \frac{\frac{x_f}{V_f \times C^0}}{\frac{(nO(Fe^{3+}) - x_f)(nO(SCN^-) - x_f)}{V_f^2 \times (C^0)^2}}$$

$$Q_{r/\text{éq}} = \frac{\frac{x_f}{V_f \times C^0} \times V_f^2 \times (C^0)^2}{(nO(Fe^{3+}) - x_f)(nO(SCN^-) - x_f)}$$

$$Q_{r/\text{éq}} = \frac{x_f \times V_f \times C^0}{(nO(Fe^{3+}) - x_f)(nO(SCN^-) - x_f)}$$

Les résultats ont été reportés dans un tableau :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Solution	xf	n0(Fe ³⁺)	n0(SCN ⁻)	V0(Fe ³⁺)	V0(SCN ⁻)	Qr/eq									
2	SA	0,000033	0,0001	0,00005	0,005	0,005	1448,63916									
3	SB	0,00006	0,0001	0,0001	0,005	0,01	1875									
4	SC	0,000056	0,0002	0,00005	0,01	0,005	-3240,74074									
5	SD	0,0001	0,0002	0,0001	0,01	0,01	#DIV/0!									

On a calculé $n0(Fe^{3+})$ et $n0(SCN^-)$ en multipliant leurs concentration respectives données par les différents volume versés pour préparer chaque solution. On applique la formule établie ci-dessus dans la dernière colonne.

Les résultats obtenus sont incohérent, les erreurs peuvent provenir du calcul de xf mais la principale cause d'erreur seraient les mesures d'absorbances des différents solutions.

6/ Si nous n'avions pas fait d'erreur de mesure on aurait du trouver un Qr/eq environ égal pour chaque solution, de cette manière on aurait conclu qu'à l'équilibre le quotient de réaction restait constant malgré la variation de quantité de matière initialement présente dans la solution. On aurait pu alors parler de constante d'équilibre.