

CORRIGE TP C05 - Mise en évidence, par conductimétrie, de l'invariance du quotient de réaction à l'équilibre

Objectifs

- ▶ Définir le quotient de réaction.
- ▶ Déterminer, par conductimétrie, une constante d'équilibre.

- Les conductimètres utilisés nous ont permis de mesurer la conductance G (en mS).
- Or $G = k \cdot \sigma$ où k est la constante de cellule de l'appareil, $k = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 1 \text{ cm}$.
- On en déduit donc les valeurs de σ .

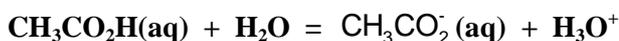
1. Matériel et produits

2. Manipulation : les valeurs numériques du tableau sont celles du groupe B.

solutions	S_1	S_2	S_3	S_4
$c_i (\text{mmol.L}^{-1})$	1,00	5,00	10,00	20,0
$G_i (\text{mS})$	0,064	0,107	0,154	0,228
σ_i collectif (mS.cm^{-1})	0,064	0,107	0,154	0,228

3. Questions

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.



2. En exploitant la définition du quotient de réaction, écrire, pour un état donné du système, le quotient de la réaction considérée.

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

3. Faire un tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation. On appellera n_i la quantité initiale de matière d'acide éthanóique, et x_f l'avancement final.

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$	+	H_2O	=	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$	+	H_3O^+
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) = n_i$		*		0		0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$n_i - x$		*		x		x
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n_i - x_{\text{final}}$		*		x_{final}		x_{final}

4. Exprimer les concentrations molaires finales en ions oxonium, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, et en ions A^- , $[\text{A}^-]$, en fonction de la conductivité.

- en exprimant la conductivité σ d'une solution ionique en fonction des concentrations molaires effectives des ions présents (anions et cations) et de leur conductivité molaire ionique :

$$\sigma_i = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot \lambda^0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$$

Comme $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ (voir tableau descriptif de l'évolution du système)

$$\sigma_i = [\lambda^0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sigma_i}{\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}$$

- Les valeurs des concentrations molaires effectives des ions oxonium ou en ions éthanóate sont donc obtenues à partir de l'expression ci-dessus.

5. Exprimer la concentration molaire finale, $[\text{HA}]$, en acide HA à l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système.

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) = c \cdot V$$

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_{\text{final}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{x_{\text{final}}}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) - x_{\text{final}}}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

6. Déterminer à l'aide des mesures expérimentales, les valeurs des concentrations molaires finales des espèces intervenant dans le quotient de réaction, en mol.m^{-3} puis en mol.L^{-1} . Détailler le calcul pour S1, puis compléter les résultats dans le tableau ci-dessous.

→ On doit tout d'abord convertir la conductivité en S.m^{-1} :

$$\sigma = 0,064 \text{ mS.cm}^{-1} = 0,064 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 0,0064 \text{ S.m}^{-1} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

→ A partir de la formule de la question 4, on calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$. D'après les unités des grandeurs intervenant dans cette formule, la concentration obtenue se trouve en mol.m^{-3} .

→ Nous devons maintenant convertir cette concentration en mol.L^{-1} .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 1,63 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3} = 1,63 \cdot 10^{-1} / 10^3 \text{ mol.L}^{-1} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

→ On peut ensuite calculer $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ à partir de la formule de la question 5.

solutions	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
c_i (mmol.L ⁻¹)	1,00	5,00	10,00	20,0
σ_r collectif (S.m ⁻¹)	0,0064	0,0107	0,0154	0,0228
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ (en mol.m ⁻³)	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{-1}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ (en mol.L ⁻¹)	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ (en mol.L ⁻¹)	$8,37 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$
$Q_{r,\text{éq}}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$

7. Calculer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système, et compléter la dernière ligne du tableau ci-dessus.

8. Que peut-on dire de la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système ? En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction étudiée.

- Dans les différentes solutions, le système est dans l'état à l'équilibre car les paramètres physiques et les concentrations molaires sont constants dans l'état final. Les réactifs et les produits étant tous présents dans l'état final, il s'agit d'un équilibre chimique.
- On constate que le quotient de réaction est pratiquement constant aux erreurs expérimentales près.
- La valeur moyenne obtenue (sur les trois dernières solutions) est $Q_{r,\text{éq}} \approx 1,64 \cdot 10^{-5}$.
- On identifie cette valeur $Q_{r,\text{éq}}$ à la constante d'équilibre K_A associée à la réaction étudiée. (voir cours)
- La valeur de la constante d'acidité théorique est égale à $1,8 \cdot 10^{-5}$.
- On peut justifier la petite différence entre la valeur théorique et les résultats obtenus par les conditions expérimentales dans lesquelles K_A est déterminée, en particulier la différence de température.

9. Etablir l'expression littérale du quotient de réaction Q_r dans un état intermédiaire en fonction de l'avancement x de la réaction. Q_r varie-t-il au cours de la réaction ?

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \times \left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n_i - x)}{V}} = \frac{x^2}{V \times (n_i - x)}$$

Comme x augmente au cours de la réaction, alors Q_r augmente également.