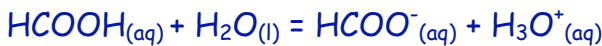


Nouveau corrigé

COMMENT MESURER UN QUOTIENT DE RÉACTION D'UN
SYSTÈME CHIMIQUE À L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE ?I DÉTERMINATION PAR CONDUCTIMÉTRIE DU QUOTIENT DE RÉACTION À
L'ÉQUILIBRE $Q_{r,eq}$ DE LA RÉACTION ENTRE L'ACIDE MÉTHANOÏQUE ET L'EAU

① équation de la réaction de l'acide méthanoïque $\text{HCOOH}_{(aq)}$ avec l'eau :



À l'équilibre, on a donc présence d'acide méthanoïque, d'eau, d'ion méthanoate et d'ion oxonium.

② quotient de réaction dans l'état d'équilibre : $Q_{r,eq} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}}$

Les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} . $Q_{r,eq}$ est sans unité.

③ Pour pouvoir calculer $Q_{r,eq}$, il faut connaître la concentration de l'acide méthanoïque, de l'ion méthanoate et de l'ions oxonium.

On considère un volume V de solution aqueuse.

tableau descriptif de l'évolution du système chimique :

Équation de la réaction	$\text{HCOOH}_{(aq)} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} =$	$\text{HCOO}^-_{(aq)} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
État initial	cV	solvant	0	0
État intermédiaire	$cV-x$	solvant	x	x
État final	$cV-x_{eq}$	solvant	x_{eq}	x_{eq}

④ Concentration finale d'acide méthanoïque : $[\text{HCOOH}]_f = \frac{cV - x_{eq}}{V} = c - \frac{x_{eq}}{V}$

Concentration finale d'ion méthanoate : $[\text{HCOO}^-]_f = \frac{x_{eq}}{V}$

Concentration finale d'ion oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_{eq}}{V}$

⑤ Quotient de réaction dans l'état d'équilibre : $Q_{r,eq} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}}$

Or, d'après la question précédente : $[\text{HCOOH}]_f = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{HCOO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

D'où : $Q_{r,eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_f}$

c et $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ étant exprimées en mol.L^{-1} ; Q_r est sans unité.

Il nous faut donc connaître la valeur de la concentration des ions oxonium dans l'état final $[H_3O^+]_f$ pour pouvoir calculer le quotient de réaction Q_r . Pour cela, il faut faire une mesure expérimentale : soit mesurer le pH, soit la conductivité de la solution.

Mesure : on mesure $\sigma = 0,314 \text{ mS.cm}^{-1} = 31,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$

⑥ Les ions présents dans la solution aqueuse d'acide méthanoïque $HCOOH_{(aq)}$ dans l'état d'équilibre sont les ions méthanoate $HCOO^-_{(aq)}$ et les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$.

Expression de la conductivité σ : $\sigma = (\lambda_{HCOO^-} [HCOO^-]_f + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f)$

Les concentrations sont exprimées en mol.m^{-3} ; σ en S.m^{-1} et λ en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

⑦ $\sigma = (\lambda_{HCOO^-} [HCOO^-]_f + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+]_f)$ or $[HCOO^-]_f = [H_3O^+]_f$

D'où : $\sigma = (\lambda_{HCOO^-} + \lambda_{H_3O^+}) \times [H_3O^+]_f$

On a donc : $[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{HCOO^-} + \lambda_{H_3O^+}}$ La concentration est obtenue en mol.m^{-3}

A.N. : $[H_3O^+]_f = \frac{31,4 \cdot 10^{-3}}{5,46 \cdot 10^{-3} + 35,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{31,4}{40,46} = 0,776 \text{ mol.m}^{-3} = 0,776 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{c - [H_3O^+]_f} = \frac{(0,776 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-3} - 0,776 \cdot 10^{-3}} = 1,43 \cdot 10^{-4}$ (sans unité !)

⑧ Taux d'avancement final d'une transformation : $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}}$

D'après le tableau d'avancement, l'avancement final (avancement à l'équilibre) est :

$x_f = n_{H_3O^+}^{(\text{final})} = [H_3O^+]_f \cdot V$

Si la transformation était totale, l'acide méthanoïque serait entièrement consommé à l'état final : $cV - x_{\text{max}} = 0$ On en déduit l'avancement maximal : $x_{\text{max}} = cV$

L'expression du taux d'avancement final τ est donc : $\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_f \times V}{c \times V} = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$

Les concentrations doivent être exprimées dans la même unité (par exemple en mol.L^{-1}). Le taux d'avancement s'exprime sans unité.

II Expérience

1) conductivité de solutions d'acide éthanóique de différentes concentrations

On mesure la conductivité σ_i des solutions d'acide éthanóique de concentration molaire apportée c_i :

Solution d'acide éthanóique	S ₄	S ₃	S ₂	S ₁
c_i en mol.L ⁻¹	1,00.10 ⁻³	2,00.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³	1,00.10 ⁻²
σ_i en mS.cm ⁻¹	0,042	0,062	0,100	0,140
σ_i en S.m ⁻¹	4,2 . 10 ⁻³	6,2 . 10 ⁻³	10,0 . 10 ⁻³	14,0 . 10 ⁻³

2) conductivité de solutions de différents acides

On mesure la conductivité σ de solutions de concentration $c = 5,00.10^{-3}$ mol.L⁻¹ :

Solution d'acide	éthanóique	méthanóique	benzoíque
σ_i en mS.cm ⁻¹	0,100	0,314	0,185
σ_i en S.m ⁻¹	10,0 . 10 ⁻³	31,4 . 10 ⁻³	18,5 . 10 ⁻³

III Exploitation

1) La concentration molaire apportée c en soluté représente la quantité de soluté qu'il faut dissoudre pour obtenir 1 L de solution.

2) Pour toutes les solutions étudiées, l'état d'équilibre chimique est atteint puisque la conductivité de la solution n'évolue pas.

3) D'après l'étude de la réaction entre un acide et l'eau du I, on a :

$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}} \text{ en mol.m}^{-3} \quad \text{On convertit ensuite : } 1 \text{ mol.m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f \quad \text{et} \quad [HCOOH]_f = c - [H_3O^+]_f$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[HCOO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}} \quad \tau = \frac{[H_3O^+]_f}{c}$$

c_i (mol.L ⁻¹)	$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	$[CH_3COO^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[CH_3COOH]$ (mol.L ⁻¹)	$Q_{r,eq}$	$\tau = x_f / x_{max}$ (pourcentage)
1,00. 10 ⁻²	3,58 . 10 ⁻⁴	3,58 . 10 ⁻⁴	9,6 . 10 ⁻³	1,3. 10 ⁻⁵	3,58 %
5,00. 10 ⁻³	2,56 . 10 ⁻⁴	2,56 . 10 ⁻⁴	4,74 . 10 ⁻³	1,38. 10 ⁻⁵	5,12 %
2,00. 10 ⁻³	1,6 . 10 ⁻⁴	1,6 . 10 ⁻⁴	1,84. 10 ⁻³	1,4. 10 ⁻⁵	8,0 %
1,00. 10 ⁻³	1,1 . 10 ⁻⁴	1,1 . 10 ⁻⁴	8,9 . 10 ⁻⁴	1,4. 10 ⁻⁵	11 %

4) Les valeurs de $Q_{r,eq}$ sont pratiquement constantes aux erreurs expérimentales près. Le quotient de réaction à l'équilibre ne dépend pas de l'état initial.

On remarque que plus la solution est diluée, plus le taux d'avancement est grand.

L'état initial a donc une influence sur le taux d'avancement final.

5) D'après l'étude de la réaction entre un acide et l'eau du I, on a :

$$[H_3O^+]_{\text{f}} = \frac{\sigma}{\lambda_{A^-} + \lambda_{H_3O^+}} \text{ en mol.m}^{-3} \quad \text{On convertit ensuite : } 1 \text{ mol.m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[A^-]_{\text{f}} = [H_3O^+]_{\text{f}} \quad \text{et} \quad [AH]_{\text{f}} = c - [H_3O^+]_{\text{f}} \quad \text{donnée : } \lambda(C_6H_5CO_2^-) = 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,eq} = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad \tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{f}}}{c}$$

Solution d'acide :	$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	$[A^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[AH]$ (mol.L ⁻¹)	$Q_{r,eq}$	$\tau = x_f / x_{\text{max}}$ (pourcentage)
éthanoïque	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	5,12 %
méthanoïque	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	15,5 %
benzoïque	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	11,7 %

6) Selon la nature de l'acide, on obtient des valeurs différentes pour le quotient de réaction à l'équilibre et pour le taux d'avancement final.

Le quotient de réaction à l'équilibre dépend de la réaction étudiée.

7) On peut préparer la solution S₁ d'acide éthanoïque par dissolution d'acide éthanoïque pur. Masse d'acide éthanoïque à prélever pour préparer V₁ = 1,00 L de solution S₁ :

$$m = n M = c_1 V_1 M = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 1,00 \times 60,0 = 0,600 \text{ g}$$

On prélève 0,600 g d'acide éthanoïque que l'on verse dans une fiole jaugée de 1,00 L. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au $\frac{3}{4}$. On bouche et on agite. On complète soigneusement (en utilisant une pipette simple) avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on agite. La solution S₁ est prête.

Si on n'a pas de balance, on peut aussi calculer le volume d'acide éthanoïque pur à prélever :
 $V_{\text{acide}} = m_{\text{acide}} / \mu_{\text{acide}} = 0,600 / (1,22 \cdot 10^3) = 0,492 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,492 \text{ mL} \approx 0,5 \text{ mL}$. La solution préparée ne serait pas très précise....

8) On peut préparer la solution S₄ d'acide éthanoïque par dilution de la solution S₁.

Le facteur de dilution est $F = V_4 / V_1 = c_1 / c_4 = 10,0$

(On a $c_1 V_1 = c_4 V_4$ car la quantité de soluté se conserve au cours de la dilution.)

Pour obtenir V₄ = 100,0 mL de solution S₄, il faut prélever V₁ = V₄ / F = 10,0 mL de solution S₁.

On prélève 10,0 mL de solution mère S₁ (placée dans un bécher) à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL. On verse ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au $\frac{3}{4}$. On bouche et on agite. On complète soigneusement (en utilisant une pipette simple) avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche et on agite. La solution fille S₄ est prête.