

Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.
 TP C11 : Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
 (version professeur)

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.

Cours +TP + DM

Objectif : On se propose d'étudier le taux d'avancement final et le quotient de réaction à l'équilibre d'une transformation chimique (ici une réaction acido-basique) en fonction de l'état initial par une étude conductimétrique.

I. Constante d'équilibre $Q_{r, eq}$ ou K associée à l'équation d'une réaction, à une température donnée.

1. Définition de la constante d'équilibre K .

La constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système.

$$K = Q_{r, eq}$$

2. Préparation des solutions et du matériel.

On dispose d'une solution mère d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 Verser environ 20 mL de la solution mère dans un bécher

A partir de cette solution mère, préparer 100 mL de solutions filles de concentration respectives :
 $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Vous ne disposez que de pipettes jaugées de 2 mL, 5 mL, 10 mL et 20 mL
 Proposer un protocole de dilution tenant compte des contraintes de matériel.
 Mettre en œuvre ce protocole.

3. Etalonnage du conductimètre


4.

Régler la température puis étalonner le conductimètre à l'aide de la solution d'étalonnage, de façon à pouvoir faire des mesures absolues de conductivité.

Document : Fiche d'étalonnage.

Étalonnage du conductimètre

- . Régler le bouton de température du conductimètre sur la température de la pièce.
- . Rincer (avec de l'eau distillée) et essuyer délicatement (avec du papier Joseph) la sonde.
- . Plonger la sonde dans une solution d'étalonnage (solution dans la valeur de la conductivité pour des températures entre 15 et 30°C est donnée par le fabriquant).
- . Régler le bouton d'étalonnage du conductimètre pour que la valeur affichée coïncide avec la valeur donnée par le fabriquant de la solution d'étalonnage (à la température de la pièce).
- . Sortir la sonde de la solution d'étalonnage, la rincer, la replacer dans l'eau distillée.



5. Mesure de conductivité.

Mesurer la conductivité des 3 solutions préparées en commençant par la solution la moins concentrée.

Exemple d'un groupe :

c (mol.L ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$
σ (mS.cm ⁻¹)	0,0052	0,0073	0,120

6. $Q_{r,eq}$ dépend-il de la composition initiale du système ?

Soit la réaction de réaction entre l'acide éthanoïque avec l'eau : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$

La conductivité d'une solution dépend de la nature des espèces ioniques présentes et de leur concentration.

La relation est dans le cas de cette réaction : $\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-} \cdot [CH_3COO^-]$

$\lambda_{H_3O^+}$ est appelée conductivité ionique molaire de l'ion H_3O^+ . Elle caractérise la mobilité de cet ion dans l'eau.

$\lambda_{CH_3COO^-}$ est la conductivité ionique molaire de l'ion CH_3COO^- .

Les tables de données indiquent que $\lambda_{H_3O^+} = 3,5 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

On constate dans cette réaction équimolaire, que l'on a $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$

La relation se simplifie alors : $\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{CH_3COO^-} \cdot [H_3O^+]$

Soit $\sigma = [H_3O^+] \cdot (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$

La concentration en ion H_3O^+ est alors égale à $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$

Par ailleurs le quotient de réaction à l'équilibre a pour expression : $Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

Rappel : l'eau étant le solvant, n'apparaît pas dans l'expression de $Q_{r,eq}$

On écrit maintenant la conservation de la matière :

A tout instant de la réaction, la concentration apporté en acide c est égale à $c = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

$$\Leftrightarrow [CH_3COOH] = c - [CH_3COO^-]$$

On peut alors écrire $Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{c - [CH_3COO^-]}$

Comme on a $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$ alors $Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$

Déterminer les valeurs de $Q_{r,eq}$ et du taux d'avancement final à l'aide des relations suivantes :

$$[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}} \quad \text{et} \quad Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Le taux d'avancement final a pour expression : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{c}$

avec $x_f = [H_3O^+] \cdot V$ et $x_{max} = c \cdot V$

Aide aux conversions

$$1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ S}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} = 1 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \times 10^3 \text{ L}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Compléter le tableau fourni page suivante et interpréter les résultats en répondant aux questions suivantes :

- $Q_{r,eq}$ dépend-il de la composition initiale du système pour une température donnée ?
- L'état initial d'un système influe-t-il sur le taux d'avancement final τ d'une réaction ?

Exemples de résultats expérimentaux

Groupe	c (mol.L ⁻¹)	1,00 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻³	5,00 × 10 ⁻³
1	σ (S.m ⁻¹)	0,0052	0,0073	0,0120
	[H ₃ O ⁺] (mol.m ⁻³) $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$	0,13	0,19	0,31
	[H ₃ O ⁺] (mol.L ⁻¹)	1,3 × 10 ⁻⁴	1,9 × 10 ⁻⁴	3,1 × 10 ⁻⁴
	$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$	1,9 × 10 ⁻⁵	2,0 × 10 ⁻⁵	2,0 × 10 ⁻⁵
	$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C} \%$	13 %	9,5 %	4,0 %
2	σ (S.m ⁻¹)	0,0055	0,0075	0,0130
	[H ₃ O ⁺] (mol.m ⁻³) $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$	0,14	0,20	0,23
	[H ₃ O ⁺] (mol.L ⁻¹)	1,4 × 10 ⁻⁴	2,0 × 10 ⁻⁴	3,3 × 10 ⁻⁴
	$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$	2,3 × 10 ⁻⁵	2,2 × 10 ⁻⁵	2,3 × 10 ⁻⁵
	$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C} \%$	14 %	11 %	6,6 %
3	σ (S.m ⁻¹)	0,0050	0,0076	0,0114
	[H ₃ O ⁺] (mol.m ⁻³) $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$	0,13	0,19	0,29
	[H ₃ O ⁺] (mol.L ⁻¹)	1,3 × 10 ⁻⁴	1,9 × 10 ⁻⁴	2,9 × 10 ⁻⁴
	$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$	1,9 × 10 ⁻⁵	2,0 × 10 ⁻⁵	1,8 × 10 ⁻⁵
	$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C}$	14 %	10 %	5,8 %
4	σ (S.m ⁻¹)	0,0049	0,0072	0,0110
	[H ₃ O ⁺] (mol.m ⁻³) $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}}$	0,13	0,18	0,28
	[H ₃ O ⁺] (mol.L ⁻¹)	1,3 × 10 ⁻⁴	1,8 × 10 ⁻⁴	2,8 × 10 ⁻⁴
	$Q_{r,eq} = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$	1,9 × 10 ⁻⁵	1,8 × 10 ⁻⁵	1,7 × 10 ⁻⁵
	$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[H_3O^+]}{C}$	12 %	9,0 %	5,6 %

Interprétation :

On constate que le quotient de réaction à l'équilibre est indépendants des conditions initiales pour une température donnée. De plus, on constate que lorsque l'acide apporté à une concentration plus élevée, le taux d'avancement est plus faible que celui d'une solution plus diluée. Un acide faible se dissocie plus dans l'eau lorsqu'il est plus dilué. On dit que cet acide faible tend à se comporter comme un acide fort.