



TP N°5 : INVARIANCE DU QUOTIENT DE REACTION DANS L'ETAT D'EQUILIBRE ET CE QUELQUE SOIT L'ETAT INITIAL MISE EN EVIDENCE PAR CONDUCTIMETRIE

Matériel :

- 4 béchers de 50mL
- Papier absorbant
- Thermomètre
- Conductimètre avec cellule de conductimétrie

Produits :

- Solutions d'acide éthanóique, d'acide méthanoíque et d'acide benzoíque de concentration molaire :
 $c_i : 1,00 \times 10^{-2} ; 5,00 \times 10^{-3} ; 2,00 \times 10^{-3}$ et $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solutions de chlorure de potassium de concentration molaire apportée $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour le réglage du conductimètre.

Objectifs :

- Définir le quotient de réaction.
- Montrer qu'à une réaction chimique est associée un quotient de réaction invariant (à température donnée), dans l'état d'équilibre du système et ce, quel que soit l'état initial du système.

I Manipulation :

Etalonnez le conductimètre sur le bon calibre : 2000 $\mu\text{S/cm}$

| c (en mmol/L) | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Solution d'acide éthanóique : σ en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | 49 | 70 | 110 | 160 |
| Solution d'acide méthanoíque : σ en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | 130 | 200 | 340 | 490 |
| Solution d'acide benzoíque : σ en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | 85 | 120 | 200 | 290 |

II Questions :

- a. $\text{HA}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
 b. Tableau d'avancement :

| Equation de la réaction | | $\text{HA}_{(aq)}$ | + | $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | = | $\text{A}^-_{(aq)}$ | + | $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ |
|-------------------------|------------------|------------------------------|---|-------------------------------|---|------------------------|---|----------------------------------|
| Etat | Avancement (mol) | $n(\text{HA}_{(aq)})$ | | $n(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$ | | $n(\text{A}^-_{(aq)})$ | | $n(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})$ |
| Initial | 0 | $c \times V$ | | Excès | | 0 | | 0 |
| En cours | x | $c \times V - x$ | | Excès | | x | | x |
| final | $x_{\text{éq}}$ | $c \times V - x_{\text{éq}}$ | | Excès | | $x_{\text{éq}}$ | | $x_{\text{éq}}$ |

c. On obtient :

$$Q_r = \frac{[\text{A}^-_{(aq)}] \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]}{[\text{HA}_{(aq)}]}$$

d. Expression de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]$ et de $[\text{A}^-_{(aq)}]$:

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 :



$$\sigma = [\text{cation}] \times \lambda(\text{cation}) + [\text{anion}] \times \lambda(\text{anion})$$

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \times \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) + [\text{A}^-_{(\text{aq})}] \times \lambda(\text{A}^-_{(\text{aq})})$$

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

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \times (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) + \lambda(\text{A}^-_{(\text{aq})}))$$

Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = [\text{A}^-_{(\text{aq})}] = \frac{\sigma}{\lambda(\text{A}^-_{(\text{aq})}) + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})}$$

ATTENTION :
[] obtenue en mol/m³

e. Expression de $[\text{HA}_{(\text{aq})}]$:

D'après le tableau d'évolution du système : $n(\text{A}^-_{(\text{aq})}) = n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = x_{\text{éq}}$

$$\text{Donc : } [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = [\text{A}^-_{(\text{aq})}] = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

Et d'après la conservation de la matière : $n(\text{HA}_{(\text{aq})})_{\text{init}} = n(\text{HA}_{(\text{aq})})_{\text{éq}} + n(\text{A}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}}$

$$\text{d'où} \quad n(\text{HA}_{(\text{aq})})_{\text{éq}} = n(\text{HA}_{(\text{aq})})_{\text{init}} - n(\text{A}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}}$$

En divisant par le volume V de la solution étudiée :

$$[\text{HA}_{(\text{aq})}] = \left(\frac{c \times V}{V} - \frac{x_{\text{éq}}}{V} \right) = c - [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$$

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

f. Tableau de valeurs pour l'acide éthanóique (pour les autres acides, voir le fichier Excel) :

| c (mmol.L ⁻¹) | $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ (mol.L ⁻¹) | $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}]$ (mol.L ⁻¹) | $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]$ (mol.L ⁻¹) | $Q_{r,\text{éq}}$ | τ (%) |
|------------------------------|--|--|--|---------------------|------------|
| 1 | $1,16 \cdot 10^{-4}$ | $1,16 \cdot 10^{-4}$ | $8,84 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | 11,6 |
| 2 | $1,69 \cdot 10^{-4}$ | $1,69 \cdot 10^{-4}$ | $1,83 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | 8,5 |
| 5 | $2,59 \cdot 10^{-4}$ | $2,59 \cdot 10^{-4}$ | $4,74 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | 5,2 |
| 10 | $3,72 \cdot 10^{-4}$ | $3,72 \cdot 10^{-4}$ | $9,63 \cdot 10^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | 3,7 |

g. 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.

h. On constate que le quotient de réaction est pratiquement constant aux erreurs expérimentales près.

Remarques prof :

- La valeur moyenne obtenue est $Q_{r,\text{éq}} \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$.
- L'enseignant identifie cette valeur $Q_{r,\text{éq}}$ à la constante d'équilibre K_A associée à la réaction étudiée.
- L'enseignant fait remarquer que la valeur de la constante d'acidité tabulée est égale à $1,8 \cdot 10^{-5}$ et explique que la petite différence entre la valeur tabulée et les résultats obtenus est due aux conditions expérimentales dans lesquelles K_A est déterminée.

i. On peut remarquer en comparant les taux d'avancement des réactions pour un même acide à différentes concentrations que plus l'acide est diluée, plus sa dissociation est importante dans l'eau (cela a été vu dans les exercices du chapitre 5 de chimie).

Pour une transformation donnée le taux d'avancement final dépend de la réaction envisagée, il est donc indispensable de disposer de résultats concernant au moins deux réactions, pour pouvoir en tirer des conclusions

Par exemple, on peut considérer les trois solutions d'acide ayant une concentration molaire apportée en acide de $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Conclure que l'état final dépend de la constante d'équilibre de la réaction et de l'état initial du système.