

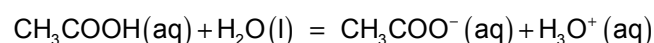
TP χ 03 – Mesures de quotients de réaction à l'état final, par conductimétrie

I. Présentation

1) Transformations non totales

Nous avons vu en classe qu'une transformation chimique n'est pas forcément totale. **L'état final du système consiste alors en un équilibre dynamique** s'établissant entre deux réactions inverses l'une de l'autre.

Nous allons nous pencher à nouveau sur la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau :



Deux questions peuvent alors se poser :

- Peut-on prévoir les quantités de matière des différentes espèces chimiques présentes à l'état final, connaissant les quantités de matière introduites initialement ?
- Considérons une solution contenant initialement de l'acide éthanóique, des ions éthanóates et des ions oxonium en solution aqueuse. Ce système chimique se trouve-t-il dans un état d'équilibre ? Sinon, dans quel sens va-t-il évoluer pour atteindre un état d'équilibre ?

2) Quotient de réaction

Pour répondre à ces questions, nous allons évaluer une grandeur appelée **quotient de réaction**.

Pour la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau, le quotient de réaction, pour un avancement donné, s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Le quotient de réaction dans l'état final (c'est-à-dire l'état d'équilibre), s'écrit :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

Nous allons calculer le quotient de réaction (dans l'état final), pour différentes compositions initiales du système chimique.

Nous noterons c_i (pour i variant entre 1 et 4 : c_1, c_2, c_3, c_4) les différentes concentrations en soluté apporté en acide éthanóique. Celles-ci représenteront autant de conditions initiales différentes de notre système chimique.

Afin d'obtenir les concentrations des différentes espèces dans l'état final, nous mesurerons la conductivité de la solution dans l'état final.

Voir les rappels de conductimétrie vus en classe !

II. Mode opératoire

On dispose :

- d'une solution mère d'acide éthanóique S_1 , de concentration en soluté apporté $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- d'une solution mère d'acide éthanóique S_2 , de concentration en soluté apporté $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Préparer 100,0 mL d'une solution fille S_3 de concentration en soluté apporté $c_3 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Fabriquer 100,0 mL d'une solution fille S_4 de concentration en soluté apporté $c_4 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Attention :

- Utiliser une pipette jaugée pour le prélèvement (« pipetage »), à partir d'une petite quantité de solution mère, dans un bécher préalablement rincé et séché (ou rincé avec la solution à prélever).
- Rincer la pipette jaugée avec la solution à prélever avant d'effectuer le prélèvement.
- Se tenir debout, trait de jauge au niveau de l'œil.
- Mesurer la conductivité de chacune des quatre solutions.
 - Commencer par étalonner le conductimètre en suivant les indications portées sur la notice.
 - Effectuer les mesures en commençant par la solution la moins concentrée : S_4 , puis S_3 , puis S_2 , et enfin S_1 .
 - Veiller à immerger complètement la cellule lors des mesures.
 - Entre chaque mesure, rincer la cellule à l'eau distillée et la sécher.

Noter les mesures dans un tableau, en précisant l'unité de la conductivité.

III. Exploitation

- Établir le tableau d'avancement de la transformation chimique pour une quantité de matière initiale $n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = c_i \times V$, V étant le volume de la solution.
- Exprimer les concentrations molaires des espèces en solution dans l'état final $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ en fonction de l'avancement final x_f . En déduire les relations entre ces concentrations, où c_i interviendrait, mais où l'avancement n'interviendrait pas.

- Exprimer la conductivité de la solution dans l'état final en fonction des concentrations molaires des ions présents dans l'état final et de leur conductivité molaire ionique. En déduire les relations suivantes, donnant chacune des concentrations des espèces en solution dans l'état final en fonction de la conductivité de la solution dans l'état final :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

On connaît les valeurs suivantes de conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} .$$

- Compléter le tableau suivant :

c_i (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹
σ (mS.m ⁻¹)				
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ (mol.L ⁻¹)				
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ (mol.L ⁻¹)				
$Q_{r,f}$				

- Comparer les valeurs de $Q_{r,f}$. Conclure.

TP χ 03 – Mesures de quotients de réaction à l'état final, par conductimétrie – éléments de correction –

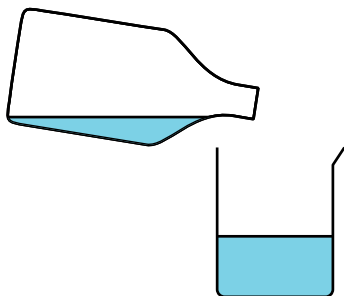
Suite à cette séance de travaux pratiques, voici ce qu'il faut savoir / savoir faire :

- Savoir effectuer une **dilution** précise, en effectuant les bons gestes, en préparant convenablement le matériel. Savoir décrire les différentes étapes du processus, et effectuer des schémas pour illustrer cette description.
- Savoir utiliser un **conductimètre**, mesurer la conductivité d'une solution, savoir **convertir les unités de conductimétrie** ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et inversement, par exemple).
- Savoir construire un **tableau d'avancement volumique** avec la ligne d'avancement **FINAL** en dernière ligne. Savoir relier les concentrations des substances présentes entre elles, lorsque la réaction considérée est simple, comme ici.
- Savoir déduire de **mesures de conductimétrie**, lorsque cela est possible, les **concentrations** des différentes espèces en solution.

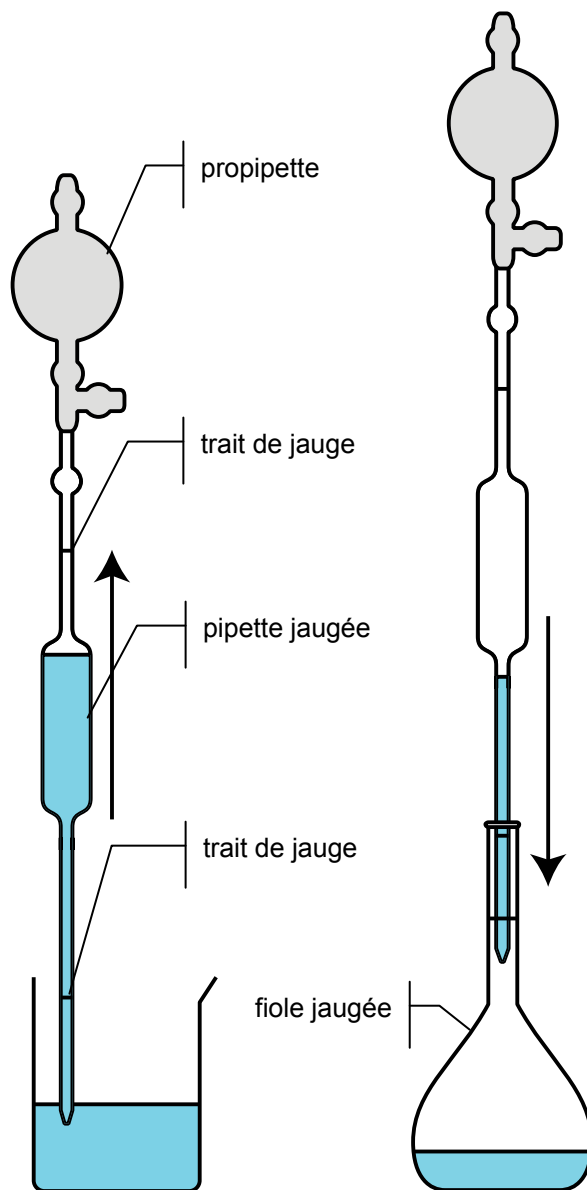
II. Mode opératoire

Voici la description de la préparation de l'une des solutions, la solution S_3 :

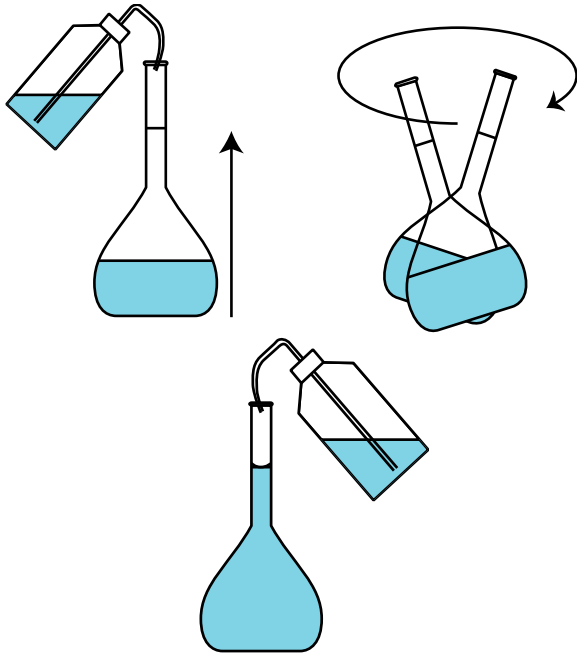
- Nous versons **un peu** de solution S_1 dans un bécher.



- Nous prélevons, à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL, un volume de 20 mL. Nous versons le volume prélevé dans une fiole jaugée de 100 mL dans laquelle se trouve déjà un peu d'eau distillée.



- Puis nous ajoutons encore de l'eau distillée, nous homogénéisons la solution, et nous complétons au trait de jauge avec de l'eau distillée.



- La solution S₃ est prête.

- Nous mesurons la conductivité de chacune de ces 4 solutions :

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
σ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	162 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	114 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	69 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	49 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
σ $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	16,2 $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	11,4 $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	6,9 $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	4,9 $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$

III. Exploitation

- Voici le tableau d'avancement de la transformation chimique, pour une quantité de matière initiale $n(\text{CH}_3\text{COOH})_i = c_i \times V$, V étant le volume de la solution :

Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	$\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})_i}{V} = c_i$		excès		0		très peu
$\frac{x}{V}$	$c_i - \frac{x}{V}$		excès		$\frac{x}{V}$		$\approx \frac{x}{V}$
$\frac{x_f}{V}$	$c_i - \frac{x_f}{V}$		excès		$\frac{x_f}{V}$		$\approx \frac{x_f}{V}$

Attention ! La dernière ligne du tableau est celle de l'état **final**, elle est liée à l'avancement volumique **final**, et pas à l'avancement volumique **maximal**.

- D'après le tableau, nous avons :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_i - \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\text{Il vient donc : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$$

$$\text{et } [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_i - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

- Nous avons :

$$\sigma = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f.$$

Il vient donc :

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f \\ &= (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f \end{aligned}$$

et donc

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_i - \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}} \end{cases}$$

- Nous complétons le tableau. Voici le calcul détaillé pour la solution 1 :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{16,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}}{(35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}) \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 1,0 \cdot 10^{-2} - 4,1 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

$$Q_{r,f} = \frac{\left(\frac{16,2 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)^2}{1,0 \cdot 10^{-2} - \left(\frac{16,2 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

- Solution 2 :

$$Q_{r,f} = \frac{\left(\frac{11,4 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)^2}{5,0 \cdot 10^{-3} - \left(\frac{11,4 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

- Solution 3 :

$$Q_{r,f} = \frac{\left(\frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)^2}{2,0 \cdot 10^{-3} - \left(\frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

- Solution 4 :

$$Q_{r,f} = \frac{\left(\frac{4,9 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)^2}{1,0 \cdot 10^{-3} - \left(\frac{4,9 \cdot 10^{-3}}{35,0 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} \right)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

c_i (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
σ (mS.m ⁻¹)	16,2 mS.m⁻¹	11,4 mS.m⁻¹	6,9 mS.m⁻¹	4,9 mS.m⁻¹
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ (mol.L ⁻¹)	$4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ (mol.L ⁻¹)	$9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$Q_{r,f}$ $= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$ (sans unité)	$1,8 \cdot 10^{-5}$ (sans unité)	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (sans unité)	$1,8 \cdot 10^{-5}$ (sans unité)

Attention : les valeurs de $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$ obtenues par la relation

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

sont exprimées en mol.m⁻³. Pour obtenir une concentration en mol.L⁻¹, il faut **diviser** le résultat obtenu par 10³.

Conclusion

Les quatre valeurs de $Q_{r,f}$ sont proches.

Ainsi, le quotient de réaction final ne semble pas dépendre des conditions initiales du système chimique !