

Détermination expérimentale d'un quotient de réaction

CONTEXTE DU SUJET

Dans la séquence 9, nous avons vu les notions de transformation totale et non totale, d'équilibre chimique et de quotient de réaction à l'équilibre (ou constante d'équilibre) dans le cas de réaction acidobasique. En chimie, de nombreuses transformations aboutissent à un équilibre. Celui-ci est le résultat de deux réactions chimiques antagonistes.

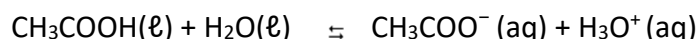
Même si d'un point de vue microscopique, des transformations ont lieu en permanence dans le milieu réactionnel, dans le cas où un équilibre chimique est atteint, le milieu réactionnel n'évolue pas d'un point de vue macroscopique. Il peut alors être caractérisé par son quotient de réaction à l'équilibre.

L'objectif ici est d'étudier l'influence des conditions initiales sur la valeur du quotient de réaction à l'équilibre pour une transformation chimique correspondant à la réaction entre un acide et de l'eau et de relier ce quotient à une valeur de référence.

QUELQUES DOCUMENTS

Document 1 : Réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau

L'acide éthanoïque est un acide faible selon Brönsted. Il réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



Lorsqu'on introduit une quantité de matière n_0 d'acide éthanoïque de concentration c , le tableau d'avancement associé à cette réaction s'écrit :

État	Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial	$x = 0$	n_0	excès		
État d'équilibre	$x = x_{eq}$		excès		

Cette réaction aboutit à un équilibre pour lequel le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_{r,eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} \cdot C^\circ}$$

où les valeurs de chaque terme sont celles des concentrations exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et C° est la concentration standard qui est égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Document 2 : Conductivité d'une solution

La conductivité σ d'une solution aqueuse traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle se mesure en Siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) et sa valeur dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans la solution.

Pour une solution peu concentrée contenant des ions A^{n+} et B^{m-} , elle peut être calculée en utilisant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{A^{n+}} \cdot [A^{n+}] + \lambda_{B^{m-}} \cdot [B^{m-}]$$

avec : $\lambda_{A^{n+}}$: conductivité molaire ionique de l'ion A^{n+} (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

$\lambda_{B^{m-}}$: conductivité molaire ionique de l'ion B^{m-} (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

$[A^{n+}]$: concentration en quantité de matière effective en ion A^{n+} (en $mol \cdot m^{-3}$)

$[B^{m-}]$: concentration en quantité de matière effective en ion B^{m-} (en $mol \cdot m^{-3}$)

Document 3 : Données utiles

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions (à 25 °C) :

	λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$		λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
ion H_3O^+	$3,5 \times 10^{-2}$	ion HO^-	$2,0 \times 10^{-2}$
ion Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$	ion Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
ion CH_3COO^-	$4,1 \times 10^{-3}$	ion K^+	$7,4 \times 10^{-3}$

- pK_A du couple CH_3COOH / CH_3COO^- : 4,8 (à 25 °C). Cette grandeur sera notée aussi $pK_{A_{ref}}$.
- Incertitude-type sur la mesure de conductivité : on prendra $u(\sigma) = 0,002 S \cdot m^{-1}$.

ANALYSER - REALISER

Détermination du quotient de réaction à l'équilibre

On mesure la conductivité de solutions d'acide éthanoïque de concentrations différentes :

Solution d'acide éthanoïque	S_4	S_3	S_2	S_1
c_i en $mol \cdot L^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
σ_i en $mS \cdot cm^{-1}$	0,042	0,062	0,100	0,140

- Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre en fonction de c et $[H_3O^+]$ ((pour vous aider, compléter le tableau d'avancement du document 1)).
- Établir l'expression littérale permettant de calculer, à l'équilibre, la concentration en ions éthanoate ou en ions oxonium en fonction de la conductivité σ de la solution et des conductivités molaires ioniques des ions qu'elle contient.

3. À partir de la relation précédente, calculer les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des ions éthanoate et des ions oxonium puis déduire le quotient de réaction à l'équilibre pour chaque solution et compléter le tableau ci-dessous. Que constate-t-on ?

c_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$Q_{r,eq}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$				
$5,00 \cdot 10^{-3}$				
$2,00 \cdot 10^{-3}$				
$1,00 \cdot 10^{-3}$				

VALIDER

Le quotient de réaction à l'équilibre est égal au K_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Le programme Python mis à disposition permet de déterminer numériquement le pK_A de ce couple.

Ce programme doit être complété pour fonctionner correctement (voir « **Partie du programme Á MODIFIER** » au début du programme).

Une fois complété, le programme Python permet de générer 100 000 valeurs de $Q_{r,eq}$ et de $pK_A = -\log(Q_{r,eq})$.

Ce programme permet alors de déterminer numériquement :

- l'histogramme de la distribution des valeurs du pK_A ;
- la valeur moyenne des 100 000 valeurs du pK_A ;
- l'incertitude-type associée $u(pK_A)$.

Pour la solution S_1 , compléter le programme Python , exécuter le programme et compléter la ligne ci-dessous :

$$pK_{A1} = \dots\dots\dots u(pK_{A1}) = \dots\dots\dots$$

➔ Commenter l'allure de l'histogramme des valeurs de pK_{A1} . Calculer le z-score et conclure