

La constante d'équilibre - **CORRIGE**

- 1- La solution de chlorure de potassium contient des ions  $K^+$  et des ions  $Cl^-$  à la concentration  $C_{\text{étalon}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

D'après la **loi de Kohlrausch**, cette solution a une conductivité  $\sigma_{\text{THEO}}$  telle que :  $\sigma_{\text{THEO}} = \lambda(K^+) \times C_{\text{étalon}} + \lambda(Cl^-) \times C_{\text{étalon}}$

$$\text{Soit } \sigma_{\text{THEO}} = (\lambda(K^+) + \lambda(Cl^-)) \times C_{\text{étalon}}$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \sigma_{\text{THEO}} = (7,35 \cdot 10^{-3} + 7,63 \cdot 10^{-3}) \times 0,10 \cdot 10^3$$

$$\sigma_{\text{THEO}} = \underline{1,5 \text{ S.m}^{-1}} = \underline{1,5 \cdot 10^3 \text{ mS.m}^{-1}} = \underline{15 \text{ mS.cm}^{-1}}$$

- 2- Nous avons appliqué la **loi de Kohlrausch** alors que **celle-ci ne s'applique que pour des solutions diluées**, de concentrations inférieures à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui n'est pas le cas de notre solution étalon. D'où l'écart observé entre  $\sigma_{\text{THEO}}$  et la valeur de la notice.

- 3- L'équation chimique de la réaction étudiée s'écrit :



- 4- Les seules espèces responsables de la conductivité d'une solution sont les ions :  $A^-_{(\text{aq})}$  et  $H_3O^+_{(\text{aq})}$ .

$$\text{On a donc : } \sigma = \lambda(A^-) \times [A^-]_F + \lambda(H_3O^+) \times [H_3O^+]_F$$

- 5- Par définition,  $V_0 = \frac{n_0}{C_0}$ .

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow V_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-2}} \quad \text{soit } \underline{V_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 50,0 \text{ mL}}$$

- 6- Equation chimique :  $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

Etat <u>initial</u>	$n_0$	Solvant	0	0
Etat <u>final</u> REEL	$n_0 - \xi_F$	Solvant	$\xi_F$	$\xi_F$

- 7- D'après le tableau d'avancement, dans l'état final :

$$[A^-]_F = \frac{\xi_F}{V} \quad \text{et} \quad [H_3O^+]_F = \frac{\xi_F}{V}$$

L'expression de la conductivité de la solution obtenue à la question

$$4- \text{ devient donc : } \sigma = \lambda(A^-) \times \frac{\xi_F}{V} + \lambda(H_3O^+) \times \frac{\xi_F}{V}$$

$$\text{soit } \sigma = \frac{\xi_F}{V} \times [\lambda(A^-) + \lambda(H_3O^+)]$$

$$\text{et donc } \xi_F = \frac{\sigma_1 \times V}{\lambda(A^-) + \lambda(H_3O^+)}$$

- 8- On exprime les concentrations molaires de chaque espèce chimique dans l'état final :

$$[A^-]_F = \frac{\xi_F}{V} \quad ; \quad [H_3O^+]_F = \frac{\xi_F}{V} \quad ; \quad [AH]_F = \frac{n_0 - \xi_F}{V}$$

$$\text{On a donc : } K^\circ = \frac{\frac{\xi_F}{V} \times \frac{\xi_F}{V}}{\frac{n_0 - \xi_F}{V} \times C^\circ} \quad \text{soit } K^\circ = \frac{\xi_F^2}{V \times (n_0 - \xi_F) \times C^\circ}$$

- 9- Par définition,  $\tau_F = \frac{\xi_F}{\xi_{\text{max}}}$  avec  $\xi_{\text{max}}$  l'avancement maximal qui serait atteint dans l'état final dans le cadre d'une réaction totale.

Dans ce cadre, le réactif limitant serait **AH** et sa destruction totale impliquerait  $n_0 - \xi_{\text{max}} = 0$ , soit  $\xi_{\text{max}} = n_0$ .

$$\text{Pour conclure, } \tau_F = \frac{\xi_F}{n_0}$$

## 10-

# Importation des bibliothèques utiles :

`import numpy as np` # Pour faire des calculs, des tableaux

# Valeurs expérimentales :

$n_0 = 0.0005$  # Indiquer la quantité de matière d'acide AH dans l'état initial (en mol)

$V = 0.100$  # Indiquer le volume de solution préparée (en litre)

$\sigma = 111.5e-4$  # Indiquer la valeur de la conductivité de la solution préparée (en S/m)

# Valeurs des conductivités molaires ioniques de certains ions à 25 °C (en S.m<sup>2</sup>/mol) :

$\lambda_1 = 0.03498$  # Conductivité molaire ionique de l'ion OXONIUM

$\lambda_2 = 0.00409$  # Conductivité molaire ionique de l'ion ETHANOATE

$\lambda_3 = 0.00546$  # Conductivité molaire ionique de l'ion METHANOATE

$\lambda_4 = 0.00323$  # Conductivité molaire ionique de l'ion BENZOATE

# Calcul des différentes grandeurs étudiées :

$\xi_{F\_calc} = (\sigma \cdot V / 1000) / (\lambda_1 + \lambda_2)$  # Formule permettant de calculer l'avancement final expérimental avec V en mètre cube

$K = \xi_{F\_calc} \cdot \xi_{F\_calc} / (V \cdot (n_0 - \xi_{F\_calc}))$  # Formule permettant de calculer la constante d'équilibre K°

$\tau = \xi_{F\_calc} / n_0$  # Formule permettant de calculer le taux d'avancement final

# Affichage des différentes grandeurs étudiées :

```
print('Avancement final expérimental = ', ksi_F, 'mol') # Afficher la valeur de l'avancement final expérimental
print('Constante d'équilibre = ', K) # Afficher la valeur de la constante d'équilibre K°
print('Taux d'avancement final = ', tau) # Afficher la valeur du taux d'avancement final
```

11- Avec  $\sigma_1 = 111,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ , on obtient :  
 $\xi_F = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  ;  $K^\circ = 1,7 \cdot 10^{-5}$  ;  $\tau_F = 5,7 \%$ .

12- Par définition,  $V_0' = \frac{n_0'}{C_0}$ .

$$AN \rightarrow V_0 = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-2}} \text{ soit } V_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 10,0 \text{ mL}$$

13- Avec  $\sigma_2 = 48,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ , on obtient :  
 $\xi_F = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  ;  $K^\circ = 1,8 \cdot 10^{-5}$  ;  $\tau_F = 12,5 \%$ .

14-a) Aux erreurs expérimentales près, la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  est restée la même pour la solution  $S_1$  et pour la solution  $S_2$ , pourtant préparées dans des conditions différentes.

On en déduit donc que la composition initiale du mélange réactionnel n'a pas d'influence sur la valeur de la constante d'équilibre.

14-b) En revanche, la valeur du taux d'avancement final  $\tau_F$  est bien plus grand pour la solution  $S_2$  que pour la solution  $S_1$ .

On en déduit donc que la composition initiale du mélange réactionnel a une influence sur la valeur du taux d'avancement final : celui-ci augmente avec le facteur de dilution (la solution  $S_2$  a en effet été préparée en apportant une quantité de matière d'acide éthanoïque plus faible que pour la solution  $S_1$ ).

15-

AH = Acide éthanoïque				
$n_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\sigma_1 = 111,5 \mu\text{S.cm}^{-1}$ $= 111,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$	$\xi_F = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,7 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 5,7 \%$
$n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\sigma_2 = 48,9 \mu\text{S.cm}^{-1}$ $= 48,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$	$\xi_F = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 12,5 \%$
AH = Acide méthanoïque				
$n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\sigma_1 = 142 \mu\text{S.cm}^{-1}$ $= 142 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$	$\xi_F = 3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,9 \cdot 10^{-4}$	$\tau_F = 35,1 \%$
AH = Acide benzoïque				
$n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$\sigma_1 = 85 \mu\text{S.cm}^{-1}$ $= 85 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$	$\xi_F = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 6,3 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 22,2 \%$

16-a) On compare seulement les échantillons qui ont été préparés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire ceux obtenus en apportant  $n_0' = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide pour un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution. Les valeurs de  $K^\circ$  (valeurs rouges) **sont différentes pour l'acide éthanoïque, pour l'acide méthanoïque et pour l'acide benzoïque** : on en déduit donc que la constante d'équilibre dépend de l'acide étudié (et donc de la réaction étudiée).

16-b) Les valeurs de  $\tau_F$  (valeurs vertes) **sont différentes pour l'acide éthanoïque, pour l'acide méthanoïque et pour l'acide benzoïque** : on en déduit donc que le taux d'avancement final dépend de l'acide étudié (et donc de la réaction étudiée).

16-c) L'acide qui se dissocie le plus (celui qui est le plus détruit par l'eau) est celui qui est caractérisé par le taux d'avancement final  $\tau_F$  le plus grand : il s'agit donc de *l'acide méthanoïque*. On note que c'est celui caractérisé par la constante d'équilibre  $K^\circ$  la plus grande. On en déduit donc que l'acide qui se dissocie le plus est celui qui a la constante d'équilibre la plus grande.