

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 σ_{THEO} telle que : $\sigma_{\text{THEO}} = \lambda(K^+) \times C_{\text{étalon}} + \lambda(Cl^-) \times C_{\text{étalon}}$

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

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

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

- 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 σ_{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 : $A^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$.

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

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

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

6- Equation chimique :	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
Etat initial	n_0	Solvant	0	0
Etat final REEL	$n_0 - \xi_F$	Solvant	ξ_F	ξ_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- devient donc : $\sigma = \lambda(A^-) \times \frac{\xi_F}{V} + \lambda(H_3O^+) \times \frac{\xi_F}{V}$

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

$$\text{et donc } \xi_F = \frac{\sigma_1 \times V}{\lambda(A^-) + \lambda(H_3O^+)} \quad \text{avec } \xi_F \text{ en mol, } \sigma \text{ en } \underline{\text{S.m}^{-1}},$$

$$V \text{ en } \underline{\text{m}^3}, \lambda \text{ en } \underline{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}}$$

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

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

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

avec K° sans unité, ξ_F en mol, V en L, n_0 en mol et C° en $\underline{\text{mol.L}^{-1}}$

- 9- Par définition, $\tau_F = \frac{\xi_F}{\xi_{\text{max}}}$ avec ξ_{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 $\xi_{\text{max}} = n_0$.

$$\text{Pour conclure, } \tau_F = \frac{\xi_F}{n_0} \quad \text{avec } \tau_F \text{ sans unité (\%)}, \xi_F \text{ en mol, } n_0 \text{ en mol}$$

- 10- Avec $\sigma_1 = 1,115 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$, on obtient :
 $\xi_F = \underline{2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} ; \quad K^\circ = \underline{1,7 \cdot 10^{-5}} ; \quad \tau_F = \underline{5,7 \%}$.

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

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

- 12- Avec $\sigma_2 = 4,89 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$, on obtient :
 $\xi_F = \underline{1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} ; \quad K^\circ = \underline{1,8 \cdot 10^{-5}} ; \quad \tau_F = \underline{12,5 \%}$.

13-a) Aux erreurs expérimentales près, la valeur de la constante d'équilibre K° 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.

13-b) En revanche, la valeur du taux d'avancement final τ_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).

14- Avec $\sigma_3 = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$, on obtient :

$$\xi_F = 3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol} ; K^\circ = 1,9 \cdot 10^{-4} ; \tau_F = 35,1 \%$$

15- Avec $\sigma_4 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$, on obtient :

$$\xi_F = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol} ; K^\circ = 6,3 \cdot 10^{-5} ; \tau_F = 22,2 \%$$

16- TABLEAU BILAN		
Equilibre étudié : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$		
10- Etat initial : $n_0 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide ETHANOÏQUE (AH) dans 100 mL de solution		
$\xi_F = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,7 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 0,057 = 5,7 \%$
12- Etat initial : $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide ETHANOÏQUE (AH) dans 100 mL de solution		
$\xi_F = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 0,125 = 12,5 \%$
14- Etat initial : $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide METHANOÏQUE (AH) dans 100 mL de solution		
$\xi_F = 3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 1,9 \cdot 10^{-4}$	$\tau_F = 0,351 = 35,1 \%$
15- Etat initial : $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide BENZOÏQUE (AH) dans 100 mL de solution		
$\xi_F = 2,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$K^\circ = 6,3 \cdot 10^{-5}$	$\tau_F = 0,222 = 22,2 \%$

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° (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 τ_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 τ_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° 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.