TP n°6 : État d'équilibre d'un système chimique

Objectifs :

Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre et tester l'influence de la composition initiale du système sur son état d'équilibre ; discuter de la compatibilité des résultats en tenant compte des incertitudes.

Contexte

▷ L'acide éthanoïque est également appelé acide acétique (du latin *acetum* = vinaigre) car il donne son goût piquant au vinaigre.
C'est un acide faible : il réagit de façon très limitée avec l'eau selon la réaction d'équation

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}} \qquad K^\circ = K_A.$$

Toutefois, le rendement de cette transformation peut être amélioré en jouant sur la composition initiale du système.

Données

— Conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda^\circ_{\mathrm{CH_3COO^-}} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} \qquad \text{et} \qquad \lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}} = 35{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}.$$

— Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^\circ\,[i]$$

avec σ en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, $[i]$ en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ et λ_i° en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$.

— Taux d'avancement : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$.

— Pour comparer deux valeurs m_1 et m_2 d'incertitudes-types $u(m_1)$ et $u(m_2)$: les deux valeurs sont compatibles (avec une probabilité de 95 %) si leur écart normalisé

$$E_N = \frac{|m_2 - m_1|}{\sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2)}}$$

est inférieur à 2.

I. Comment obtenir les valeurs de τ et K_A à partir de la conductivité σ ?

▷ La transformation étudiée mettant en jeu des ions, il est possible de déterminer expérimentalement la constante d'équilibre K_A et le taux d'avancement τ de la réaction à partir d'une mesure de conductivité σ.

Q 1. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations dans l'état final et des conductivités molaires ioniques.

Q 2. Montrer que la concentration en ions oxonium, exprimée en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, peut être calculée par la formule

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{10^{-3}\,\sigma}{\lambda^\circ_{\mathrm{CH_3COO^-}} + \lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}}}$$

où σ est exprimée en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$ et les conductivités molaires ioniques en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$. On justifiera le coefficient 10^{-3}.

Soit c la concentration en soluté apporté.

Q 3. Exprimer K_A en fonction de $[H_3O^+]$, c et de la concentration standard c°.

Q 4. Donner l'expression du taux d'avancement τ en fonction de $[H_3O^+]$ et c.

Dans la suite, vous déterminerez expérimentalement la valeur de K_A et vous étudierez l'influence de la composition initiale sur la valeur du taux d'avancement.

II. Influence de la composition initiale sur l'état d'équilibre du système

▷ Vous disposez de 4 solutions d'acide éthanoïque, notées S_1 à S_4, de concentrations en soluté apporté différentes, données dans le **tableau 1**.

Q 5. Proposer un protocole de préparation de la solution S_5 à partir du matériel à votre disposition. Préparer cette solution après validation du professeur.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
c $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$1{,}0\times10^{-1}$	$5{,}0\times10^{-2}$	$1{,}0\times10^{-2}$	$5{,}0\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$
σ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$					
σ $(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$					
$[H_3O^+]$ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$					
K_A					
τ					

Tableau 1

Q 6. Mesurer la conductivité des solutions S_1 à S_5 et compléter les deux lignes σ du **tableau 1**. *Pour l'étalonnage du conductimètre, voir la fiche notice sur la paillasse.*

Q 7. Compléter les trois dernières lignes du **tableau 1** en utilisant le programme Python du fichier « TP1_fichierA » (document 1).

Q 8. Discuter l'influence de la composition initiale du système sur le taux d'avancement.

Q 9. Après avoir remarqué que les valeurs de K_A sont sensiblement proches, déterminer la valeur moyenne $\overline{K_A}$ et son incertitude-type $u(\overline{K_A})$. Vous pouvez utiliser votre calculatrice ou le programme du fichier « TP1_fichierB » (document 2).

La valeur attendue pour la constante d'acidité peut se calculer à l'aide de la formule

$$K_A = \exp\left(\frac{48{,}11}{T} - 11{,}16\right) \qquad \text{avec } T \text{ la température en kelvin : } T(\text{K}) = T(^\circ\text{C}) + 273.$$

La valeur de l'incertitude-type associée est $u(K_A) = 1{,}8\times10^{-6}$.

Q 10. Discuter de la compatibilité du résultat expérimental avec la valeur attendue.

Documents

Document 1 : TP6_fichierA

```python
from math import *

# Entrée des données
c = float(input('c en mol/L : '))
sigma = float(input('sigma en S/m : '))

# calculs : complétez les expressions suivantes en fonction de c et sigma
h =                     # on note h la valeur de la concentration en ions H3O+ en mol/L
KA =                    # constante d'acidité KA
taux =                  # taux d'avancement

# affichage des résultats
print('[H3O+] =', h, 'mol/L')
print('KA =', KA)
                        # à compléter pour afficher le taux d'avancement
```

Document 2 : TP6_fichierB

```python
from math import *
import numpy as np

# liste des valeurs de K, à compléter
K = []    # la virgule des décimales est un point
          # les valeurs sont séparées par des virgules

# calcul de la moyenne et de son incertitude-type
moyenne = np.mean(K)
ecart_type = np.std(K, ddof=1)
u_moyenne = ecart_type/sqrt(len(K))

# affichage des résultats
print('K =', moyenne)
print('u(K) =', u_moyenne)
```