

E.C.E. — Exploitation

1. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Chaque solution a un volume $V = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$; la quantité initiale d'acide est $n_0 = c \cdot V$. En notant x l'avancement à l'équilibre (en mol) :

État	avancement	CH_3COOH	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$
Initial	0	$c \cdot V$	beaucoup	0	0
Équilibre	x	$c \cdot V - x$	beaucoup	x	x

L'eau est le solvant, présent en grande quantité. En divisant les quantités par V , on obtient les **concentrations** à l'équilibre : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x}{V}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$.

2. La solution est électriquement neutre et l'eau fournit une quantité négligeable d'ions : les ions H_3O^+ et CH_3COO^- sont produits **un pour un** par la réaction, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.
 3. La loi de Kohlrausch s'écrit :

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

On en déduit l'expression littérale

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

Les valeurs non arrondies sont conservées pour la suite; on affiche respectivement $4,35 \times 10^{-4}$, $9,46 \times 10^{-4}$ et $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour S_1 , S_2 et S_3 .

4. Comme $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(c - [\text{H}_3\text{O}^+])c^\circ}.$$

Les valeurs calculées sans arrondi intermédiaire sont $1,98 \times 10^{-5}$, $1,83 \times 10^{-5}$ et $1,79 \times 10^{-5}$.

5. La formule fournie donne, après arrondi de l'incertitude par excès et de la valeur au même rang :

$$\begin{aligned} S_1 : Q_{r,\text{éq}} &= (2,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}, \\ S_2 : Q_{r,\text{éq}} &= (1,83 \pm 0,05) \times 10^{-5}, \\ S_3 : Q_{r,\text{éq}} &= (1,79 \pm 0,04) \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

6. Aux incertitudes près, $Q_{r,\text{éq}}$ est **constant** ($\simeq 1,8 \times 10^{-5}$), **indépendant** de la concentration initiale : c'est la **constante d'équilibre** K du système (ici la **constante d'acidité** K_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$).

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Totale ou non totale ?

$$\tau = x_f / x_{\text{max}}.$$

- (a) $\tau = 1$: transformation **totale**.
- (b) $\tau = 0,25$: transformation **non totale**.
- (c) $\tau = 5,0 \times 10^{-3}$: transformation **quasi nulle** ; elle ne se poursuit quasiment pas.

Corrigé de l'exercice 2 — Écrire un quotient de réaction

(a)

$$Q_r = \frac{([\text{CH}_3\text{COO}^-]/c^\circ)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]/c^\circ}.$$

L'eau, **solvant**, n'y figure pas.

(b)

$$Q_r = \frac{1}{([\text{Ca}^{2+}]/c^\circ)([\text{HO}^-]/c^\circ)^2}.$$

Le solide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'y figure pas, et HO^- est à la **puissance 2**.

(c)

$$Q_r = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/c^\circ}{([\text{Cu}^{2+}]/c^\circ)([\text{NH}_3]/c^\circ)^4}.$$

NH_3 est un soluté, pas le solvant : il apparaît dans Q_r , à la **puissance 4**.

Corrigé de l'exercice 3 — Constante d'équilibre d'un acide

1.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-2,3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Par électroneutralité : $[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il reste donc

$$[\text{HF}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2.

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]c^\circ} = \frac{(5,0 \times 10^{-3})^2}{4,5 \times 10^{-2}} = 5,6 \times 10^{-4}.$$

Corrigé de l'exercice 4 — Précipitera, précipitera pas ?

$Q_{r,i} = \frac{1}{([\text{Ba}^{2+}]_i/c^\circ)([\text{SO}_4^{2-}]_i/c^\circ)}$ (le solide n'y figure pas). (1) $Q_{r,i} = 1/(1,0 \times 10^{-3})^2 = 1,0 \times 10^6 < K$: évolution **directe**, un précipité **se forme**. (2) $Q_{r,i} = 1/(1,0 \times 10^{-6})^2 = 1,0 \times 10^{12} > K$: le sens inverse correspondrait à la **dissolution** du solide. Comme aucun solide n'a été introduit, aucune dissolution n'est possible et **aucun précipité ne se forme** : la solution est trop diluée.

Corrigé de l'exercice 5 — Tableau d'avancement, taux et constante

- (1) L'eau est en excès, l'acide est limitant : $x_{\max} = c \cdot V = 5,0 \times 10^{-2} \times 0,250 = 1,25 \times 10^{-2}$ mol.
(2) $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = c^\circ \times 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 2,0 \times 10^{-4}$ mol et $\tau = x_f/x_{\max} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f/c = 1,6 \times 10^{-2}$: la transformation **ne se poursuit pas jusqu'à** $x_{\max}$ (non totale).
(3) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 7,9 \times 10^{-4}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où $K = \frac{(7,9 \times 10^{-4})^2}{4,9 \times 10^{-2}} = 1,3 \times 10^{-5}$.

Corrigé de l'exercice 6 — Formation de l'ion thiocyanatofer(III)

- (1) $Q_r = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]/c^\circ}{([\text{Fe}^{3+}]/c^\circ)([\text{SCN}^-]/c^\circ)}$.
(2) Chaque ion FeSCN^{2+} formé consomme un Fe^{3+} et un SCN^- : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] = 2,0 \times 10^{-3} - 1,3 \times 10^{-3} = 0,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
(3) $K = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{(0,7 \times 10^{-3})^2 \times c^\circ} = 2,7 \times 10^3$ (avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
(4) Les réactifs étant en proportions stœchiométriques, $x_{\max}$ correspondrait à $[\text{FeSCN}^{2+}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; donc $\tau = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} = 0,65 < 1$: la transformation **n'est pas totale**.

Exercice d'approfondissement — Prévoir l'état final à partir de K

1. SCN^- est le **réactif limitant** : $x_{\max} = n_0(\text{SCN}^-) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. (2) À l'avancement x : $n(\text{FeSCN}^{2+}) = x$, $n(\text{Fe}^{3+}) = 2,0 \times 10^{-3} - x$ et $n(\text{SCN}^-) = 1,0 \times 10^{-3} - x$. Comme $V = 1,0 \text{ L}$ et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_r(x) = \frac{x}{(2,0 \times 10^{-3} - x)(1,0 \times 10^{-3} - x)}$.
(3)-(4) À l'équilibre, $Q_r(x_f) = K$: on trace l'horizontale $Q_r = K = 2,7 \times 10^3$, qui coupe la courbe en $x_f = 0,77 \text{ mmol} = 7,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$. On en déduit la composition

finale $[\text{FeSCN}^{2+}] = 7,7 \times 10^{-4}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1,2 \times 10^{-3}$, $[\text{SCN}^-] = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et $\tau = x_f/x_{\max} = 0,77 < 1$: la transformation **n'est pas totale**. (Connaissant K , on a **prévu** l'état final sans le mesurer.)

Problème de Fermi — Combien de molécules sont transformées dans une cuillère de vinaigre ?

Une cuillère de vinaigre : $V \sim 10 \text{ mL}$, soit une masse $\sim 10 \text{ g}$ (masse volumique $\sim 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$). À 10 % en masse, elle contient environ 1 g d'acide éthanoïque, soit $n_0 \simeq 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ avec $M \simeq 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et donc $N_0 \sim 10^{22}$ molécules.

La concentration apportée est de l'ordre de $c \simeq 1,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le modèle du chapitre, $K \simeq 1,8 \times 10^{-5}$ et, si $x = [\text{H}_3\text{O}^+] \ll c$, alors $K \simeq x^2/c$. On obtient $x \simeq \sqrt{Kc} \simeq 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\tau \simeq x/c \simeq 3 \times 10^{-3}$. Le nombre de molécules transformées net vaut donc

$$N_{\text{transformées}} \sim \tau N_0 \sim 3 \times 10^{19}.$$

L'ordre de grandeur est 10^{19} **molécules**, soit quelques millièmes du nombre initial. Le vinaigre étant concentré, ce calcul idéal reste une estimation de Fermi ; il ne compte pas non plus les conversions microscopiques qui continuent dans les deux sens à l'équilibre dynamique.

Programmation Python

Les deux lignes à compléter dans `scripts/Ch03_qr_avancement.py` sont :

```
K = 2.7e3
Qri = xi / ((n_fe3 - xi) * (n_scn - xi))
```

Le point du tableau pour lequel $Q_r(x)$ est le plus proche de K donne $x_f \simeq 0,77 \text{ mmol}$, conformément à la lecture graphique de l'exercice d'approfondissement.