Evolution d'un système chimique

Bac S 2006 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

L'acide méthanoïque cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$HCOOH\,(aq) + H_2O\,(l) = HCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Deux couples interviennent : $HCOOH/HCOO^-$ et H_3O^+/H_2O. Le signe « = » de l'ancien programme correspond à la double flèche $\rightleftharpoons$ utilisée aujourd'hui pour une transformation non totale.

1.1.2 Calculer l'avancement final et l'avancement maximal de cette réaction ; en déduire son taux d'avancement final.

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 10\ \text{mL}$; $\text{pH}_1 = 2{,}9$

Tableau d'avancement (quantités en mol) :

État	$HCOOH$	H_2O	$HCOO^-$	H_3O^+
initial ($x = 0$)	cV	solvant	0	0
final (x_f)	$cV - x_f$	solvant	x_f	x_f
si totale (x_{max})	$cV - x_{max} = 0$	solvant	x_{max}	x_{max}

Avancement final : $x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+]_f \times V = 10^{-\text{pH}_1} \times V$

$x_f = 10^{-2{,}9} \times 10 \times 10^{-3} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol}$

Avancement maximal : l'eau est en excès, l'acide est le réactif limitant, donc $cV - x_{max} = 0$.

$x_{max} = cV = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$

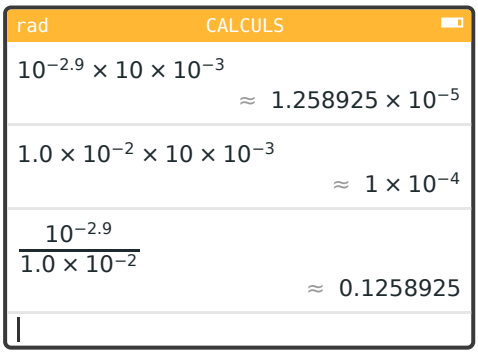
Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = \dfrac{10^{-\text{pH}_1}}{c} = \dfrac{10^{-2{,}9}}{1{,}0 \times 10^{-2}}$

$x_f = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \text{mol}$; $x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$; $\tau = 0{,}13$, soit 13 %

PIÈGE
Laisser V en mL : il faut $V = 10 \times 10^{-3}$ L. Ne pas confondre non plus x_f, déduit du pH mesuré, et x_{max}, déduit de la concentration apportée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c et V. Le volume se simplifie dans τ : le taux d'avancement ne dépend que du pH et de c.

À LA CALCULATRICE



1.1.3 Conclure sur le caractère total ou non de la transformation mettant en jeu la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

Données utiles $\tau = 0{,}13$ (1.1.2)

$\tau = 0{,}13 < 1$: dans l'état final, $x_f < x_{max}$ et il reste de l'acide méthanoïque, pourtant réactif limitant.

La transformation n'est **pas totale** : elle est limitée et conduit à un état d'équilibre.

COMPRENDRE
Environ 13 molécules d'acide sur 100 ont réagi avec l'eau. L'acide méthanoïque est un acide faible : dans la solution coexistent $HCOOH$ et $HCOO^-$.

1.2 En comparant les pH des deux solutions, dire pour quel acide la réaction avec l'eau est la plus avancée.

Données utiles $\mathrm{pH}_1 = 2{,}9$ (acide méthanoïque) ; $\mathrm{pH}_2 = 3{,}1$ (acide benzoïque) ; même concentration c

Pour chaque acide, le même raisonnement qu'en 1.1.2 donne $\tau = \dfrac{10^{-\mathrm{pH}}}{c}$.

Les deux solutions ont la même concentration c : τ est d'autant plus grand que le pH est petit.

Or $\mathrm{pH}_1 < \mathrm{pH}_2$, donc $\tau_1 > \tau_2$.

La réaction avec l'eau est la plus avancée pour l'**acide méthanoïque**.

PIÈGE
La comparaison directe des pH ne vaut que parce que les concentrations apportées sont identiques. Il faut le dire dans la réponse.

COMPRENDRE
Pour l'acide benzoïque, $\tau_2 = 10^{-3{,}1} \div c \approx 0{,}08$. C'est cohérent avec les $\mathrm{p}K_A$: à concentration égale, l'acide de plus petit $\mathrm{p}K_A$ réagit davantage avec l'eau.

2.1 Exprimer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion benzoate, puis calculer sa valeur.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}8$; $\mathrm{p}K_{A2} = 4{,}2$

$$K = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]_{éq}\,[\mathrm{C_6H_5COOH}]_{éq}}{[\mathrm{HCOOH}]_{éq}\,[\mathrm{C_6H_5COO^-}]_{éq}}$$

Constantes d'acidité des deux couples :

$$K_{A1} = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{HCOOH}]_{éq}} \qquad K_{A2} = \frac{[\mathrm{C_6H_5COO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{C_6H_5COOH}]_{éq}}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur de K par $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$, on reconnaît K_{A1} et $\dfrac{1}{K_{A2}}$:

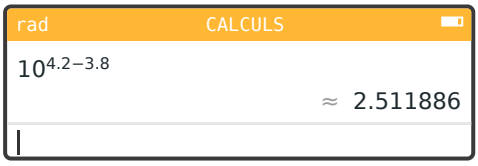
$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-\mathrm{p}K_{A1}}}{10^{-\mathrm{p}K_{A2}}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}} = 10^{\,4{,}2-3{,}8}$$

$$K = 10^{0{,}4} = 2{,}5$$

PIÈGE
Inverser le rapport et trouver $10^{-0{,}4} = 0{,}40$. Contrôle : l'acide le plus fort ($\mathrm{p}K_A$ le plus petit) est ici réactif, donc $K > 1$.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide d'un couple 1 et la base d'un couple 2 : $K = K_{A1} \div K_{A2}$, avec au numérateur la constante du couple dont l'acide est réactif.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Calculer le quotient de réaction dans l'état initial du mélange. Dans quel sens le système chimique va-t-il évoluer ?

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c' = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; quatre volumes $V = 10{,}0\ \text{mL}$; $K = 2{,}5$ (2.1)

Le mélange a pour volume $4V$. Chaque espèce est diluée quatre fois :

$[\text{HCOOH}]_i = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_i = \dfrac{cV}{4V} = \dfrac{c}{4}$ $\qquad [\text{HCOO}^-]_i =$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i = \dfrac{c'}{4}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i\,[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_i}{[\text{HCOOH}]_i\,[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_i} = \frac{\frac{c'}{4} \times \frac{c'}{4}}{\frac{c}{4} \times \frac{c}{4}} = \frac{c'^2}{c^2}$$

$$Q_{r,i} = \frac{(5{,}0 \times 10^{-3})^2}{(1{,}0 \times 10^{-2})^2} = 0{,}25$$

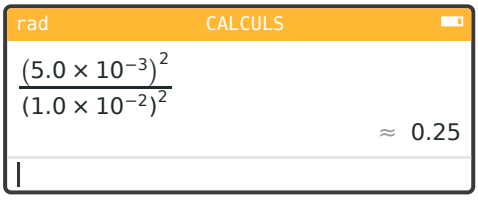
$Q_{r,i} < K$: d'après le critère d'évolution spontanée, Q_r doit augmenter jusqu'à K.

$Q_{r,i} = 0{,}25 < K = 2{,}5$: le système évolue dans le **sens direct** (formation de HCOO^- et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

PIÈGE
Utiliser c et c' sans tenir compte de la dilution n'est juste ici que parce que le facteur 4 se simplifie. Écrire les concentrations dans le mélange évite de perdre des points de justification.

COMPRENDRE
La donnée sur les ions benzoate et méthanoate permet de négliger leur réaction avec l'eau : leurs concentrations initiales sont bien $c \div 4$ et $c' \div 4$.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Avec les mêmes valeurs de V et de c, quelle valeur faudrait-il donner à c' pour que le système soit en équilibre ?

Données utiles $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K = 10^{0{,}4}$ (2.1) ; $Q_{r,i} = \dfrac{c'^2}{c^2}$ (2.2.1)

Le système est à l'équilibre dès le mélange si $Q_{r,i} = K$:

$\dfrac{c'^2}{c^2} = K$, soit $c' = c\sqrt{K}$ (concentration positive).

$c' = 1{,}0 \times 10^{-2} \times \sqrt{10^{0{,}4}}$

$c' = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Avec $c' = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aucune évolution macroscopique n'a lieu. Au-delà de cette valeur, $Q_{r,i} > K$ et le système évoluerait dans le sens inverse.

À LA CALCULATRICE

