

Interrogation écrite de chimie

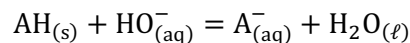
Corrigé

Mercredi
4 octobre 2023

L'acide benzoïque est une espèce chimique moléculaire solide à température ambiante, se présentant sous forme d'une poudre blanche. On le notera $AH_{(s)}$.

Dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $Na(OH)$ (soude) de concentration $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on introduit, avec une spatule, une quantité de matière n_0 d'acide benzoïque.

Il se produit alors la réaction (R) suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K^\circ = 10^{+5}$.

1) État initial

a) Déterminer la quantité de matière initiale n_1 du soluté $HO_{(aq)}^-$.

$$n_1 = CV = 0,100 \text{ mol}$$

b) Donner l'expression générale du quotient réactionnel Q en fonction des activités des constituants de l'équation, puis en remplaçant les activités par leur expression dans le cas idéal :

$$Q = \frac{a_{A_{(aq)}^-} \cdot a_{H_2O_{(\ell)}}}{a_{AH_{(s)}} \cdot a_{HO_{(aq)}^-}} = \frac{[A_{(aq)}^-]}{[HO_{(aq)}^-]}$$

c) Montrer que la réaction (R) doit nécessairement évoluer dans le sens direct à partir de l'état initial.

Dans l'état initial, $[A_{(aq)}^-] = 0$; le quotient réactionnel initial vaut donc : $Q_0 = 0$.

On en déduit que $Q_0 < K^\circ$: d'après le critère d'évolution, cela signifie que la réaction (R) va évoluer spontanément dans le sens direct à partir de l'état initial.

2) Évolution

Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction de l'avancement ξ de la réaction (R).

$$Q = \frac{\xi}{n_1 - \xi}$$

3) État final dans le cas où $n_0 = 0,060 \text{ mol}$

a) Quel est dans ce cas le réactif limitant ?

Comme $\frac{n_0}{1} < \frac{n_1}{1}$, on en déduit que $\text{AH}_{(s)}$ est le réactif limitant.

b) Déterminer les quantités de matière de $\text{AH}_{(s)}$, de $\text{HO}^-_{(aq)}$ et de $\text{A}^-_{(aq)}$ dans l'état final dans ce cas. Est-ce un état d'équilibre chimique ?

Le réactif limitant étant un corps condensé pur et la réaction semblant très favorable ($K^\circ \gg 1$), on fait l'hypothèse que se produira une rupture d'équilibre.

Dans ce cas, les quantités de matière à l'état final seraient (bilan de matière avec $\xi_f = \xi_{max} = n_0$) :

$$\begin{aligned}n_{\text{AH}_{(s)}} &= 0 \\n_{\text{HO}^-_{(aq)}} &= n_1 - n_0 = 0,040 \text{ mol} \\n_{\text{A}^-_{(aq)}} &= n_0 = 0,060 \text{ mol}\end{aligned}$$

Vérification de l'hypothèse : dans cet état final supposé, on a :

$$Q_f = \frac{n_0}{n_1 - n_0} = \frac{0,060}{0,040} = \frac{6}{4} = 1,5 < K^\circ$$

Le quotient réactionnel est bien inférieur à K° lorsque la rupture d'équilibre se produit : le résultat est valide, l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique.

4) État final dans le cas où $n_0 = 0,140 \text{ mol}$

a) Quel est dans ce cas le réactif limitant ?

Comme $\frac{n_1}{1} < \frac{n_0}{1}$, on en déduit que $\text{HO}^-_{(aq)}$ est le réactif limitant.

b) Montrer que, dans ce cas, l'état final est nécessairement un état d'équilibre.

Dans ce cas, l'avancement final vaut $\xi_{max} = n_1$. Or si l'avancement tendait vers cette valeur de ξ_{max} , alors $Q = \frac{\xi}{n_1 - \xi}$ tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans que Q atteigne la valeur K° .

Il existe donc nécessairement une valeur $\xi_{eq} < \xi_{max}$ pour laquelle $Q = K^\circ$.

c) Énoncer le principe de l'hypothèse de la réaction quasi-totale, et déterminer les quantités de matière de $\text{AH}_{(s)}$ et de $\text{A}^-_{(aq)}$ dans l'état final, dans le cadre de cette hypothèse.

Comme $K^\circ \gg 1$, on fait l'hypothèse que la réaction sera quasi-totale, c'est-à-dire que l'on postule que l'avancement final sera très proche de la valeur ξ_{max} .

Dans le cadre de cette hypothèse, on aurait :

$$\begin{aligned}n_{\text{A}^-_{(aq)}} &= \xi_f \approx \xi_{max} = n_1 = 0,100 \text{ mol} \\n_{\text{AH}_{(s)}} &= n_0 - \xi_f \approx n_0 - \xi_{max} = 0,040 \text{ mol}\end{aligned}$$

d) Vérifier la validité de l'hypothèse et conclure quant à la nature de l'état final.

Comme l'état final est un état d'équilibre, il vérifie la loi de Guldberg et Waage. On peut donc calculer la quantité résiduelle ϵ de HO^- dans cet état final en écrivant :

$$Q_f = Q_{eq} = \frac{[\text{A}^-_{(aq)}]_{eq}}{[\text{HO}^-_{(aq)}]_{eq}} = \frac{0,100 \text{ mol}}{\epsilon} = K^\circ$$

On en déduit : $\epsilon = \frac{0,100 \text{ mol}}{K^\circ} = \frac{0,100}{10^5} \text{ mol} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Cette quantité est bien négligeable devant n_1 . L'hypothèse de la réaction quasi-totale est validée. L'état final est un état d'équilibre contenant $n_{\text{A}^-_{(aq)}} = 0,100 \text{ mol}$, $n_{\text{AH}_{(s)}} = 0,040 \text{ mol}$ et $n_{\text{HO}^-_{(aq)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.