

DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE PAR DEUX MÉTHODES

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs:

$\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$	$\frac{2}{2,3} = 0,87$	$\frac{2}{2,7} = 0,74$	$\frac{2}{3} = 0,67$	$(10^a)^b = 10^{ab}$
$1,0 \cdot 10^{-3} = 10 \cdot 10^{-4}$	$(1,25)^2 = 1,56 \approx 1,6$	$\frac{4}{2,5} = 1,6$	$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{100}{1,25} = 80$

1. LA TRANSFORMATION CHIMIQUE ÉTUDIÉE

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, également appelé **acide acétique**, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

- 1.1. Donner la définition d'un acide selon Brönsted.
- 1.2. Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les deux couples acide/base mis en jeu.
- 1.3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique.

2. ÉTUDE pH-METRIQUE

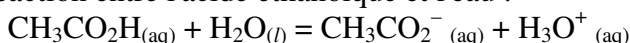
Une solution d'acide éthanoïque, de concentration molaire initiale $c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ a un pH de 3,70 à 25°C.

- 2.1. Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanoïque n_1 .
- 2.2. Compléter le tableau d'avancement joint en annexe 1 (à rendre avec la copie) en fonction de n_1 , x_{max} ou x_f . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} . Justifier la réponse.
- 2.3. Dédurre, de la mesure du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanoïque.
Exprimer puis calculer l'avancement final expérimental de la réaction noté x_f .
- 2.4. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1 de la réaction. Vérifier, en posant l'opération, que τ_1 est égal à $7,4 \cdot 10^{-2}$.
La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse.
 - 2.5.1. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$.
 - 2.5.2. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$. Calculer sa valeur.
- 2.6. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$.

3. ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

On mesure ensuite, à 25°C, la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le conductimètre indique : $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

On rappelle l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



- 3.1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans cette solution.
Donner la relation liant leur concentration molaire.

- 3.2. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanoate.
- 3.3. Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales ioniques en fonction de σ , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}$.

Déterminer la valeur de la concentration molaire finale en ions oxonium et éthanoate en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, puis en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données: $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ $\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

- 3.4. L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanoïque est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes:

Approximation 1: la concentration molaire finale en ions éthanoate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanoïque. Ceci se traduit par l'inégalité: $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < \frac{c_2}{50}$

Approximation 2: la concentration molaire finale en acide éthanoïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanoïque: $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx c_2$

- 3.4.1. Comparer les valeurs de c_2 et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (calculée à la question 3.3.). L'approximation n°1 est-elle justifiée?
- 3.4.2. En supposant que l'approximation n°2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée. Justifier la réponse.
- 3.4.3. En tenant compte de l'approximation n°2, vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$.
- 3.4.4. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression:

$$\tau_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f}{c_2}$$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction τ_2 est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$.

4. CONCLUSION: COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations initiales différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration molaire initiale d'acide éthanoïque	Constante d'équilibre	Taux d'avancement final
Étude pHmétrique	$c_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$
Étude conductimétrique	$c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_2 \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$	$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

- 4.1. La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanoïque? Justifier la réponse à partir du tableau.
- 4.2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique? Justifier la réponse à partir du tableau.
- 4.3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses, une justification est attendue.
 Affirmation 1: Plus l'acide est dissocié et plus le taux d'avancement final τ est grand.
 Affirmation 2: Plus la solution d'acide éthanoïque est diluée, moins l'acide est dissocié.

ANNEXE 1 (À RENDRE AVEC LA COPIE)

	Avancement	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
État initial	$x = 0$		en excès		
État final théorique	$x = x_{max}$		en excès		
État final expérimental ou état d'équilibre	$x = x_f$		en excès		