Antilles 2005 Exercice n°2 (6,5 points) **Calculatrice interdite**

DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE D' ÉQUILIBRE PAR DEUX MÉTHODES

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs:

$\log(2{,}0.10^{-4}) = -3{,}7$	$\frac{2}{2{,}3} = 0{,}87$	$\frac{2}{2{,}7} = 0{,}74$	$\frac{2}{3} = 0{,}67$	$(10^a)^b = 10^{ab}$
$1{,}0.10^{-3} = 10.10^{-4}$	$(1{,}25)^2 = 1{,}56 \approx 1{,}6$	$\frac{4}{2{,}5} = 1{,}6$	$\frac{5}{4} = 1{,}25$	$\frac{100}{1{,}25} = 80$

1. LA TRANSFORMATION CHIMIQUE ÉTUDIÉE

L'acide éthanoïque CH_3CO_2H, également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique : $CH_3CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$

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 $c_1 = 2{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} et de volume $V_1 = 100$ 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. Déduire, 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 $7{,}4.10^{-2}$.
La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse.

2.5.1. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate $CH_3CO_2^-{}_{(aq)}$.

2.5.2. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[CH_3CO_2H]_f$. 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 $1{,}6.10^{-5}$.

3. ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

On mesure ensuite, à 25°C, la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_2 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Le conductimètre indique : $\sigma = 5{,}00.10^{-2}$ S.m^{-1}.
On rappelle l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :

$$CH_3CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(l)} = CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

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, $\lambda_{H_3O^+}$, $\lambda_{CH_3CO_2^-}$.

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

Données: $\lambda_{H_3O^+} = 35{,}9.10^{-3}$ S.m².mol^{-1} $\lambda_{CH_3CO_2^-} = 4{,}1.10^{-3}$ S.m².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: $[CH_3CO_2^-]_f < \frac{c_2}{50}$

Approximation 2: la concentration molaire finale en acide éthanoïque est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanoïque: $[CH_3CO_2H]_f \approx c_2$

3.4.1. Comparer les valeurs de c_2 et $[CH_3CO_2^-]_f$ (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 $1{,}56.10^{-5}$.

3.4.4. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donné par l'expression: $\tau_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f}{c_2}$

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction τ_2 est égal à $1{,}25.10^{-2}$.

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	$c_1 = 2{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1}	$K_1 = 1{,}6.10^{-5}$	$\tau_1 = 7{,}40.10^{-2}$
Étude conductimétrique	$c_2 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}	$K_2 \approx 1{,}6.10^{-5}$	$\tau_2 = 1{,}25.10^{-2}$

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	$CH_3CO_2H_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$CH_3CO_2^-{}_{(aq)}$ +	$H_3O^+{}_{(aq)}$
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		