Détermination d'une constante d'équilibre par deux méthodes

Bac S 2005 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

COMPRENDRE
La base est définie de façon symétrique : c'est une espèce capable de capter un ion $\mathrm{H^+}$. Une réaction acide-base est un transfert de $\mathrm{H^+}$ de l'acide d'un couple vers la base d'un autre.

1.2 Identifier puis écrire les deux couples acide/base mis en jeu dans l'équation.

L'acide éthanoïque cède un ion $\mathrm{H^+}$ et devient l'ion éthanoate ; l'eau capte cet ion $\mathrm{H^+}$ et devient l'ion oxonium.

Couples : $\mathrm{CH_3CO_2H\,(aq)\,/\,CH_3CO_2^-\,(aq)}$ et $\mathrm{H_3O^+\,(aq)\,/\,H_2O\,(l)}$

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours acide / base, l'acide à gauche. Écrire $\mathrm{H_2O/H_3O^+}$ inverse les rôles : ici l'eau est la base.

1.3 Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction.

$$K = \frac{[\mathrm{CH_3CO_2^-}]_f \times [\mathrm{H_3O^+}]_f}{[\mathrm{CH_3CO_2H}]_f}$$

PIÈGE
L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas dans l'expression de K. Les concentrations sont celles de l'état final (équilibre), pas les concentrations apportées.

COMPRENDRE
Aujourd'hui, chaque concentration est divisée par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, ce qui rend K sans unité. La valeur numérique est la même si les concentrations sont en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

2.1 Déterminer la quantité de matière initiale n_1 d'acide éthanoïque.

Données utiles $c_1 = 2{,}7 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_1 = 100\ \mathrm{mL} = 0{,}100\ \mathrm{L}$

$$n_1 = c_1 \times V_1 = 2{,}7 \times 10^{-3} \times 0{,}100$$

$$n_1 = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Laisser V_1 en millilitres donne un résultat mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_1, la donnée la moins précise. Multiplier par $0{,}100$ revient à décaler la puissance de dix d'un rang : aucun calcul à poser.

2.2 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe 1. Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique x_{max}, en justifiant.

Données utiles $n_1 = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$ (2.1)

Tableau : voir l'annexe 1 complétée.

Si la transformation était totale, le réactif limitant serait entièrement consommé. L'eau est en excès : le réactif limitant est l'acide éthanoïque, donc $n_1 - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = n_1 = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$$

MÉTHODE
L'avancement maximal se calcule toujours en supposant la transformation totale : on annule la quantité finale du réactif limitant. L'avancement final x_f, lui, vient d'une mesure (ici le pH).

	Avancement	$CH_3CO_2H(aq)$	+ $H_2O(l)$ =	$CH_3CO_2^-(aq)$	+ $H_3O^+(aq)$
État initial	x = 0	n_1	en excès	0	0
État final théorique	$x = x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	en excès	x_{max}	x_{max}
État final expérimental (état d'équilibre)	$x = x_f$	$n_1 - x_f$	en excès	x_f	x_f

2.2 · Annexe 1 complétée (en orange : ce que l'on écrit)

2.3 Déduire du pH la concentration finale en ions oxonium, puis exprimer et calculer l'avancement final expérimental x_f.

Données utiles $\text{pH} = 3{,}70$; $V_1 = 0{,}100\ \text{L}$; aide du sujet : $\log(2{,}0 \times 10^{-4}) = -3{,}7$

$[H_3O^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3{,}70}$. Or $\log(2{,}0 \times 10^{-4}) = -3{,}7$, donc $10^{-3{,}70} = 2{,}0 \times 10^{-4}$:

$[H_3O^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D'après le tableau, $n(H_3O^+)_f = x_f$, donc $x_f = [H_3O^+]_f \times V_1 = 2{,}0 \times 10^{-4} \times 0{,}100$

$[H_3O^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $x_f = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$

MÉTHODE
Sans calculatrice, on lit l'aide « à l'envers » : $\log a = b$ équivaut à $a = 10^b$. Chercher dans le tableau d'aides la ligne qui contient la valeur du pH.

2.4 Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_1, vérifier que $\tau_1 = 7{,}4 \times 10^{-2}$ et dire si la transformation est totale.

Données utiles $x_f = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ (2.3) ; $x_{max} = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol}$ (2.2) ; aide du sujet : $\frac{2}{2{,}7} = 0{,}74$

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{max}}$$

$$\tau_1 = \frac{2{,}0 \times 10^{-5}}{2{,}7 \times 10^{-4}} = \frac{2{,}0}{2{,}7} \times 10^{-5+4} = 0{,}74 \times 10^{-1}$$

On retrouve bien la valeur annoncée. Comme $\tau_1 < 1$ (seulement 7,4 % de l'acide a réagi), la transformation n'est pas totale : elle est limitée.

$\tau_1 = 7{,}4 \times 10^{-2}$, valeur attendue ; $\tau_1 < 1$: transformation limitée.

COMPRENDRE
$\tau = 1$ pour une transformation totale, $\tau < 1$ pour une transformation limitée. Le taux d'avancement est un rapport de deux quantités de matière : il n'a pas d'unité.

2.5.1 Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ions éthanoate.

Données utiles $x_f = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ (2.3) ; $V_1 = 0{,}100\ \text{L}$

D'après le tableau, les ions éthanoate et oxonium sont formés en même quantité x_f :

$$[CH_3CO_2^-]_f = \frac{x_f}{V_1} = [H_3O^+]_f$$

$[CH_3CO_2^-]_f = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.5.2 Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanoïque $[CH_3CO_2H]_f$ et calculer sa valeur.

Données utiles $c_1 = 2{,}7 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[CH_3CO_2^-]_f = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5.1)

D'après le tableau, il reste $n_1 - x_f$ d'acide :

$$[CH_3CO_2H]_f = \frac{n_1 - x_f}{V_1} = c_1 - [CH_3CO_2^-]_f$$

$[CH_3CO_2H]_f = 2{,}7 \times 10^{-3} - 0{,}20 \times 10^{-3}$

$[CH_3CO_2H]_f = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Pour soustraire, il faut la même puissance de dix : $2{,}0 \times 10^{-4} = 0{,}20 \times 10^{-3}$. Soustraire directement $2{,}7 - 2{,}0$ est l'erreur classique.

2.6 Vérifier, en posant l'opération, que la constante d'équilibre K_1 vaut $1{,}6 \times 10^{-5}$.

Données utiles $[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.3, 2.5.1) ; $[CH_3CO_2H]_f = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5.2) ; aide du sujet : $\frac{4}{2{,}5} = 1{,}6$

$$K_1 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3CO_2H]_f}$$

$$K_1 = \frac{2{,}0 \times 10^{-4} \times 2{,}0 \times 10^{-4}}{2{,}5 \times 10^{-3}} = \frac{4{,}0}{2{,}5} \times \frac{10^{-8}}{10^{-3}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$K_1 = 1{,}6 \times 10^{-5}$, valeur attendue.

MÉTHODE
Sans calculatrice, séparer les nombres et les puissances de dix : on calcule d'un côté $\frac{2{,}0 \times 2{,}0}{2{,}5}$, de l'autre 10^{-4-4+3}.

3.1 Citer les espèces ioniques majoritaires présentes dans la solution et donner la relation liant leurs concentrations molaires.

Les seuls ions formés par la réaction sont les ions oxonium $H_3O^+\,(aq)$ et les ions éthanoate $CH_3CO_2^-\,(aq)$.

D'après l'équation, ils sont produits en même quantité, dans le même volume :

Ions H_3O^+ et $CH_3CO_2^-$, avec $[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f$

COMPRENDRE
Les ions hydroxyde HO^- existent aussi dans toute solution aqueuse, mais en quantité infime en milieu acide : ils sont ultraminoritaires et on les néglige.

3.2 Donner l'expression littérale de la conductivité σ en fonction des concentrations finales en ions oxonium et éthanoate.

Chaque ion contribue à la conductivité en proportion de sa concentration (loi de Kohlrausch) :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+]_f + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times [CH_3CO_2^-]_f$$

PIÈGE
Seuls les ions conduisent le courant : la molécule CH_3CO_2H, non chargée, n'apparaît pas dans σ, même si elle est l'espèce la plus abondante.

3.3 Exprimer les concentrations finales des ions en fonction de σ, $\lambda_{H_3O^+}$ et $\lambda_{CH_3CO_2^-}$, puis les calculer en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $\sigma = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\lambda_{H_3O^+} = 35{,}9 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{CH_3CO_2^-} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; aide du sujet : $\frac{5}{4} = 1{,}25$

Comme $[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f$: $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3CO_2^-}) \times [H_3O^+]_f$, donc

$$[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3CO_2^-}}$$

Somme des conductivités molaires ioniques : $35{,}9 \times 10^{-3} + 4{,}1 \times 10^{-3} = 40{,}0 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$[H_3O^+]_f = \frac{5{,}00 \times 10^{-2}}{40{,}0 \times 10^{-3}} = \frac{5{,}00}{4{,}00} = 1{,}25\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Or $1\ \text{m}^3 = 10^3\ \text{L}$, donc $1\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f = 1{,}25\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Avec σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ et λ en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, la concentration sort en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, pas en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Oublier la conversion fausse toute la suite d'un facteur mille.

3.4.1 Comparer c_2 et $[CH_3CO_2^-]_f$. L'approximation n°1 est-elle justifiée ?

Données utiles $c_2 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[CH_3CO_2^-]_f = 1{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.3) ; aide du sujet : $\frac{100}{1{,}25} = 80$

$$\frac{c_2}{[CH_3CO_2^-]_f} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1}}{1{,}25 \times 10^{-3}} = \frac{100 \times 10^{-3}}{1{,}25 \times 10^{-3}} = 80$$

Donc $[CH_3CO_2^-]_f = \frac{c_2}{80}$, ce qui est bien inférieur à $\frac{c_2}{50}$.

c_2 est 80 fois plus grande que $[CH_3CO_2^-]_f$: l'approximation n°1 est justifiée.

COMPRENDRE
Diviser par un nombre plus grand donne un résultat plus petit : $\frac{c_2}{80} < \frac{c_2}{50}$. On peut aussi comparer directement $1{,}25 \times 10^{-3}$ à $\frac{c_2}{50} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.4.2 Si l'approximation n°2 est vérifiée, que dire de la dissociation de l'acide ? La transformation est-elle totale, limitée ou très limitée ?

La conservation de la matière donne $c_2 = [CH_3CO_2H]_f + [CH_3CO_2^-]_f$.

Si $[CH_3CO_2H]_f \approx c_2$, presque tout l'acide apporté se retrouve intact à l'état final : l'acide est très peu dissocié. La quantité d'ions éthanoate formée est alors négligeable devant la quantité d'acide apportée, soit $x_f \ll x_{max}$.

L'acide est très peu dissocié : la transformation est très limitée.

COMPRENDRE
« Limitée » signifie seulement $\tau < 1$. « Très limitée » signifie τ proche de 0 : ici environ 1 % de l'acide réagit, ce que confirme la question 3.4.4.

3.4.3 Avec l'approximation n°2, vérifier en posant l'opération que la constante d'équilibre K_2 vaut $1{,}56 \times 10^{-5}$.

Données utiles $[H_3O^+]_f = [CH_3CO_2^-]_f = 1{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.3) ; $c_2 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; aides du sujet : $(1{,}25)^2 = 1{,}56$; $(10^a)^b = 10^{ab}$

$$K_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[CH_3CO_2H]_f} \approx \frac{[H_3O^+]_f^2}{c_2}$$

$$K_2 = \frac{\left(1{,}25 \times 10^{-3}\right)^2}{1{,}0 \times 10^{-1}} = \frac{1{,}56 \times 10^{-6}}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 1{,}56 \times 10^{-5}$$

$K_2 = 1{,}56 \times 10^{-5}$, valeur attendue.

PIÈGE
Les concentrations doivent être en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans K : utiliser $1{,}25\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ donnerait une valeur un million de fois trop grande au numérateur.

COMPRENDRE
c_2 n'a que deux chiffres significatifs : en toute rigueur $K_2 \approx 1{,}6 \times 10^{-5}$, valeur que retient d'ailleurs le tableau de la partie 4.

3.4.4 Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final $\tau_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f}{c_2}$ est égal à $1{,}25 \times 10^{-2}$.

Données utiles $[CH_3CO_2^-]_f = 1{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.3) ; $c_2 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\tau_2 = \frac{[CH_3CO_2^-]_f}{c_2} = \frac{1{,}25 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 1{,}25 \times 10^{-3+1}$$

$\tau_2 = 1{,}25 \times 10^{-2}$, valeur attendue.

COMPRENDRE
Cette expression est la même que $\frac{x_f}{x_{max}}$: il suffit de diviser x_f et $x_{max} = c_2 V$ par le volume V de la solution.

4.1 La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanoïque ? Justifier à partir du tableau.

Les deux solutions ont des concentrations initiales très différentes ($c_2 \approx 37\, c_1$), et pourtant $K_1 = K_2 \approx 1{,}6 \times 10^{-5}$.

Non : K ne dépend pas de la concentration initiale en acide.

COMPRENDRE
Pour une équation de réaction donnée, la constante d'équilibre ne dépend que de la température. Les deux mesures sont faites à 25 °C : il est normal de retrouver la même valeur.

4.2 Le taux d'avancement final d'une transformation limitée dépend-il de l'état initial du système ? Justifier à partir du tableau.

Pour la même réaction, à la même température, $\tau_1 = 7{,}4 \times 10^{-2}$ avec c_1 et $\tau_2 = 1{,}25 \times 10^{-2}$ avec c_2 : les deux taux sont différents alors que seule la concentration initiale a changé.

Oui : le taux d'avancement final dépend de l'état initial du système.

PIÈGE
Ne pas confondre les deux grandeurs : K caractérise la réaction (elle est fixée à une température donnée), τ caractérise une expérience particulière.

4.3 Dire si chaque affirmation est juste ou fausse, en justifiant. Affirmation 1 : plus l'acide est dissocié, plus τ est grand. Affirmation 2 : plus la solution est diluée, moins l'acide est dissocié.

Affirmation 1 : juste. $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$ est la proportion de l'acide apporté qui a réagi avec l'eau, c'est-à-dire qui s'est dissocié. Plus l'acide est dissocié, plus x_f se rapproche de x_{max} et plus τ est grand.

Affirmation 2 : fausse. La solution 1 est la plus diluée ($c_1 < c_2$) et c'est elle qui a le plus grand taux d'avancement ($\tau_1 > \tau_2$) : l'acide y est davantage dissocié.

Affirmation 1 juste ; affirmation 2 fausse : plus la solution est diluée, plus l'acide est dissocié.

COMPRENDRE
Diluer augmente la proportion d'acide dissocié (7,4 % contre 1,25 %), mais pas la concentration en ions : $[H_3O^+]_f$ est plus faible dans la solution 1, dont le pH est donc plus élevé.